

3/7/4 (Item 4 from file: 351)
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009581893 **Image available**

WPI Acc No: 1993-275439/ 199335

Pressurised printing plate of superior water retentivity - has photoreceptor with photoconductive layer and surface layer contg. non-aq. dispersion resin particles on an electroconductive base

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applcat No Kind Date Week

JP 5188663 A 19930730 JP 9220695 A 19920110 199335 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9220695 A 19920110

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 5188663 A 74 G03G-013/28

Abstract (Basic): JP 5188663 A

The plate utilises a photoreceptor having at least one photoconductive layer and a surface layer on an electrically conductive base. At least one kind of non-aqueous dispersion resin particle (L) is included in the surface layer. At least one kind of the resin (A) is used as the binder resin of the photoconductive layer. (L) is of copolymer resin obtnd. by dispersing and polymerising monofunctional monomer (C) including at least one kind of functional gp. soluble in the non-aqueous solvent but becoming insoluble by polymerisation, and generating at least one carboxyl gp. by decomposition, and monofunctional monomer (D) including a substituent including silicon and/or fluorine, and copolymerisable with (C), in the presence of dispersion stabilising resin soluble in the non-aqueous solvent.

(A) is a resin having wt. average molecular wt. of 1×10^3 - 2×10^4 wt., and including not less than 30 wt.% of repeat unit (I) and 0.5 - 15 wt.% of polymer component having at least one polar gp. selected from -PO₃H₂, -SO₃H, -COOH, -P(=O)(OH)R₁ (R₁ is hydrocarbon gp. or -OR₂ (R₂ is hydrocarbon gp)) cyclic acid anhydride containing gp. a₁ and a₂ are H, halogen cyano or hydrocarbon gp., and R₃ is hydrocarbon gp.

Dwg.0/0

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-013/28

International Patent Class (Additional): G03G-005/05; G03G-005/06;

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-188663

(43)公開日 平成5年(1993)7月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
G 0 3 G 13/28				
5/05	1 0 1	8305-2H		
5/06	3 6 9 A	8305-2H		
5/147	5 0 4	6956-2H		

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 74 頁)

(21)出願番号	特願平4-20695	(71)出願人	000005201 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成4年(1992)1月10日	(72)発明者	加藤 栄一 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フィルム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 平版印刷用原版

(57)【要約】

【構成】 表面層中に、分解によりカルボキシル基を生成する官能基を含有する单量体 (C) とケイ素原子及び／又はフッ素原子を含有する置換基を含み該单量体 (C) と共重合可能な单量体 (D) とを分散安定用樹脂の存在下に重合反応させることにより得られる非水溶媒系分散樹脂粒子を含有し、更に光導電層に、特定の繰り返し単位の重合体成分と、重合体主鎖の側鎖に極性基を有する重合体成分とから成る低分子量の樹脂 (A) を含有する平版印刷用原版。

【効果】 本発明の平版印刷用原版は保水性が良好となり、更に、苛酷な条件においても優れた印刷画像と高耐久性を有する。さらに半導体レーザー光を用いたスキャニング露光方式にも有効である。

ことによってオフセット原版を得る技術が広く用いられている。

【0003】良好な印刷物を得るには、先ずオフセット原版に、原画が忠実に複写されると共に、感光体表面が不感脂化処理液となじみ易く、非画像部が充分に親水化されると同時に耐水性を有し、更に印刷においては、画像を有する光導電層が離脱しないこと、及び湿し水とのなじみがよく、印刷枚数が多くなっても汚れが発生しない様に充分に非画像部の親水性が保持されること、等の性能を有する必要がある。

【0004】近年、通常の電子写真感光体上に特定の樹脂層を設けることにより製版が容易な非画像部表面親水性処理型の印刷版を作成する方法が特公昭45-5606号公報に示されている。すなわち、電子写真感光層上にビニルエーテルと-無水マレイン酸共重合体およびこれと相溶性の疎水性樹脂とからなる表面層を設けた印刷版が開示されている。この層はトナー像形成後、非画像部をアルカリで処理することにより疎水性部分を加水分解することにより親水化できる層（親水化可能層）である。

【0005】そこで用いられているビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体は、開環して親水化された状態では水溶性となってしまうため、たとえその他の疎水性の樹脂と相溶した状態で層が形成されていたとしても、その耐水性ははなはだしく劣り、耐刷性はせいぜい500～600枚が限度であった。更に、特開昭60-90343、同60-159756、同61-217292各号公報等では、シリル化されたポリビニルアルコールを主成分とし、且つ架橋剤を併用した表面層（親水化可能層）を設ける方法が示されている。即ち、この層は、トナー像形成後非画像部において、シリル化されたポリビニルアルコールを加水分解処理して親水化するものである。また、親水化後の膜強度を保持するため、ポリビニルアルコールのシリル化度を調整し、残像水酸基を架橋剤を用いて架橋している。そして、これらにより、印刷物の地汚れ性が改良され、耐刷枚数が向上すると記載されている。

【0006】しかしながら、現実に評価してみると、特に地汚れにおいて未だ満足できるものではない。また、シリル化ポリビニルアルコールはポリビニルアルコールをシリル化剤で所望の割合にシリル化することで製造しているが、高分子反応であることから、安定して製造することが難しい。更に親水化ポリマーの化学構造が限定されているため、電子写真感光体としての機能を阻害しないように、1) 帯電性、2) 複写画像の品質（画像部の網点再現性・解像力、非画像部の地カブリ等）、3) 露光感度、等に対して該表面層が影響しないようにすることが難しい等の問題があった。

【0007】本発明者等は、以上のような電子写真式平版印刷用原版の有する問題点を改良するために、先に、

表面層の主成分として分解によりカルボキシル基を生成する官能基を含有した樹脂を用いた電子写真式平版印刷用原版を提案した（特開昭62-28345号明細書）。更に、表面層樹脂として、分解により親水性基を生成する官能基を含有する樹脂と、感光層中で樹脂が架橋する化合物とを併用したものを検討し、例えば分解によりヒドロキシル基を生成する官能基を含有するもの（特開平1-245970、同1-262556各号公報）、分解によりカルボキシル基を生成する官能基を含有するもの（特開平1-283572、同1-284860各号公報）、分解によりチオール基、アミノ基、ホスホノ基、スルホ基等を生成する官能基を含有するもの（特開平1-304465、同1-306855各号公報）等を提案した。

【0008】更には、表面層中に、分解により親水性基を生成する官能基を含有し、更に高次の網目構造を形成した微小粒径の粒子を少量併用するものが検討されており、例えば分解によりカルボキシル基を生成する官能基を含有するもの（特開平2-13965号公報）、分解によりヒドロキシル基を生成する官能基を含有するもの（特開平2-13966号公報）、分解によりスルホ基、ホスホノ基等を生成する官能基を含有するもの（特開平2-13967号公報）等が開示されている。

【0009】これらの結合樹脂あるいは樹脂粒子は不感脂化液または印刷時に用いる浸し水による加水分解、加水素分解又は光分解等をうけて親水性基を生成するものである。これらを平版印刷用原版の表面層樹脂として用いると、いずれの場合も、親水性基自身をはじめから含有した際に生じる電子写真特性の悪化（暗電荷保持量や光感度）等を回避できると共に、不感脂化液により親水化される非画像部の親水性が、表面層中の結合樹脂あるいは樹脂粒子中において分解により生成される上記親水性基によってより発現することで、画像部の親水性と非画像部の親水性が明確となり、印刷時に非画像部に印刷インキが付着するのを防止し、且つ、表面層内が架橋構造を形成していることにより、親水化した該樹脂が水不溶性となり更に、架橋効果により、水を含有して該親水性架橋樹脂が膨潤して、水保有性が生まれ、表面層の親水性が充分に保持されるようになる。その結果として地汚れのない鮮明な画質の印刷物を多枚印刷することが可能となる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記の分解反応により親水性基を生成する型の樹脂は、了め保護基でマスクされたカルボキシル基あるいはヒドロキシル基を処理液で分解反応させて該保護基を離脱させるものである。したがって、この型の樹脂には、保存時には大気中の湿度（水分）の影響を受けて加水分解することなく安定に存在し、また親水化処理時には速やかに脱保護基反応が進行して親水性基を生成し、非画像部の親水性を向上でき

5

ることが重要な特性として要求される。しかし、高温多温の環境で長期間保存といった苛酷な条件下でも分解しないで安定に存在する親水性基生成官能基（保護基）にすると、処理液による迅速な分解や、親水性の迅速な発現に困難が生じることが判った。

【0011】本発明はこのような現状に鑑み、非画像部の親水性により効果がより向上し、更に非常に苛酷な条件下で保管しても安定で、且つ親水化処理時には短時間で容易に親水性を発現できる平版印刷用原版を提供することを課題としてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、静電特性（特に暗電荷保持性及び光感度）に優れ、原画に対して忠実な複写画像を再現し、且つオフセット原版として全面一様な汚れは勿論、点状の地汚れをも発生させない、不感脂化性の優れた平版印刷用原版を提供することである。本発明の他の目的は、印刷において印刷枚数が増加しても非画像部の親水性が充分に保たれ地汚れが発生しない、高耐刷力を有する平版印刷用原版を提供することである。本発明の他の目的は、複写画像形成時の環境が低温・低湿あるいは高温・高湿のように変動する場合でも、鮮明で良質な画像を有する平版印刷用原版を提供することである。本発明の他の目的は、併用し得る増感色葉の種類による影響を受け難く、半導体レーザー光によるスキャニング露光方式でも静電特性の優れた平版印刷用原版を提供することである。

【0012】

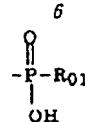
【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を、導電性支持体上に、少なくとも1層の光導電層を設け、更にその最上層に表面層を設けてなる電子写真感光体を利用した平版印刷用原版において、該表面層中に、下記の非水溶媒系分散樹脂粒子【L】を少なくとも1種含有すること及び前記光導電層の結着樹脂として、下記の樹脂【A】を少なくとも1種含有することを特徴とする平版印刷用原版により達成する。

【0013】非水系分散樹脂粒子【L】としては、非水溶媒において、該非水溶媒には可溶であるが重合することにより不溶可する、分解して少なくとも1つのカルボキシル基を生成する官能基を少なくとも1種含有する一官能性単量体（C）と、ケイ素原子及び／又はフッ素原子を含有する置換基を含み該一官能性単量体（C）と共に重合可能な一官能性単量体（D）とを、該非水溶媒に可溶性の分散安定用樹脂の存在下に、分散重合反応させることにより得られる共重合体樹脂粒子であり、樹脂【A】は、 $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の重量平均分子量を有し、下記一般式（I）で示される繰り返し単位を重合体成分として30重量%以上と、 $-PO_3H_2$ 、 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-P(=O)(OH)R_{01}$ 【 R_{01} は炭化水素基又は $-OR_{02}$ （ R_{02} は炭化水素基を表す）を表す】（上記 $-P(=O)(OH)R_{01}$ は R_{01} は

【0014】

【化4】

10

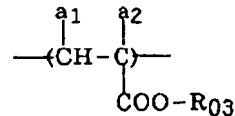


【0015】を示す。】及び環状酸無水物含有基から選択される少なくとも1種の極性基を有する重合体成分として0.5～15重量%とを含有する樹脂である。

【0016】

【化5】

一般式（I）



【0017】（ただし上記式（I）において、 a_1 、 a_2 は各々、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は炭化水素基を表す。 R_{03} は炭化水素基を表す。）

更に、上記非水溶媒系分散樹脂粒子が架橋構造を形成していることが好ましい。また更に、上記分散安定用樹脂が、高分子鎖中に、下記一般式（II）で示される重合性二重結合基部分を少なくとも1種含有していることが好ましい。

【0018】

【化6】

一般式（II）



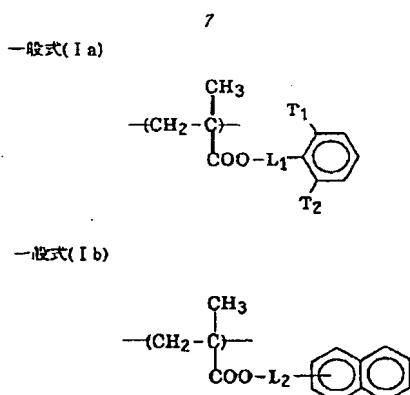
【0019】（一般式（II）において、 VO は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-(CH_2)-$ 、 $OCO-$ 、 $-(CH_2)$ 、 $COO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CONR_1-$ 、 $-SO_2NR_1-$ 、 $-C_6H_5-$ 、 $-CONHCOO-$ 、又は $-CONHCONH-$ を表わし（但し、 p は1～4の整数を表わし、 R_1 は水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基を表わす）、 b_1 、 b_2 は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭化水素基、 $-COO-R$ 、（ R は水素原子又は置換されてもよい炭化水素基を示す）を表わす）

また更に、上記樹脂（A）が、一般式（I）で示される共重合体成分として下記一般式（Ia）及び下記一般式（Ib）で示されるアリール基含有のメタクリレート成分のうちの少なくとも1つを含有することが好ましい。

【0020】

【化7】

50



【0021】【ただし上記式(Ia)及び(Ib)において、T₁及びT₂は互いに独立に各々水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、塩素原子、-COOR₁又は-COOR₂(R₁及びR₂は各々炭素数1～10の炭化水素基を表す)を表し、L₁及びL₂は各々-COO-とベンゼン環を結合する単結合又は連結原子数1～4個の連結基を表す。】

本発明は、接着樹脂として樹脂【A】を含有する光導電層を含み更に、非水系分散樹脂粒子【L】を含有した最上層(表面層)を設けた電子写真感光体を利用した電子写真式製版システム用の平版印刷原版である。

【0022】また、通常の電子写真プロセスに従いトナ一画像を形成した後(製版)非画像部を、最上層中に含有する非水系分散樹脂粒子【L】(以降、樹脂粒子【L】と略記する場合もある)の不感脂化処理によって親油性の表面から親水性の表面に改質して印刷用原版とするものである。

【0023】通常、電子写真感光体において、光導電層の上部に製版された印刷物を良好にする目的で更に一層(表面層)設けると静電特性(特に光感度、残留電位等)が低下し忠実な画像再現性が悪化してしまうために、種々の改良策が試みられる程、その影響は大きい。

【0024】この問題に対して本発明者は種々検討の結果、樹脂【A】を用いることにより光導電層の静電特性の高性能化を可能とし、実際に撮像した場合その複写画像の忠実な再現性をそこなわない様にすることができ、更に本発明の樹脂粒子【L】を、特定の親水性基をもつ一官能性単量体(C)とケイ素原子/フッ素原子を含有する一官能性単量体(D)とを、分散安定用樹脂の存在下で製造することで上記した最上層である表面層に特定の樹脂粒子【L】を含有させ、従来の親水性を生じる樹脂又は樹脂粒子に比べ、効率よく保水性に利用することが可能な必要量をより小量に抑制したことにより従来の欠点を克服し、光導電層に悪影響を与えることなく、保水性、耐剝離性等の向上が見られた。

【0025】本発明に供される表面層中の樹脂粒子【L】は、その平均粒子径は1μm以下で且つ粒子径の

分布が狭く揃っているもので、且つ該樹脂粒子【L】として、重要な性質をもつものである。該樹脂粒子【L】は、不感脂化処理する際に、加水分解及び、レドックス反応、光分解反応等で保護されていた前記の親水性基【一官能性単量体(C)】が化学反応し、カルボキシル基を生成し、疎水性から親水性の性質に変換されること及びフッ素原子及び/又はケイ素原子を少なくとも1個以上含有する置換基を含む繰り単位を少なくとも含む重合体成分【一官能性単量体(D)】を結合して成ることで、フッ素原子及び/又はケイ素原子含有の置換基の大きな親油性によって該光導電層の表面部分に移行・濃縮現象を生じると考えられる。更には、非水系分散樹脂粒子を分散安定化する分散安定用樹脂が重合造粒の反応過程において、不溶化する共重合体部分に吸着して成る及び/又は上記式(I)で示される重合性二重結合基部分含有の分散安定用樹脂の場合には、両重合体成分が化學結合して成ると考えられる。

【0026】以上の如き、表面部分への該樹脂粒子【L】の濃縮と不感脂化処理による該樹脂粒子【L】の親水化の両効果によって、表面層の非画像部の保水性が充分に達成されるものである。また、本発明は、光導電層の接着樹脂として、式(I)で示される特定の重合体成分を含有し且つ前記の特定の極性基を少なくとも重合体の側鎖に結合して成る低分子量の重合体の樹脂【A】を含有する。

【0027】このことにより静電特性が良好となり、更に光導電層に光導電性酸化亜鉛粒子、分光増感色素及び樹脂【A】が分散された時に、特定の極性基を重合体の側鎖に結合して成る低分子量の樹脂【A】が、光導電性酸化亜鉛の化学量論的な欠陥に吸着し且つ酸化亜鉛及び色素の相互作用する状態への被覆性及び吸着状態を適切に行なうことで光導電性酸化亜鉛のトラップを補償すると共に湿度特性を飛躍的に向上させる一方、光導電性酸化亜鉛の分散が充分に行われ、凝聚を制御することによるものと考えられる。

【0028】特に従来の接着樹脂では、分光増感色素の種類が変わった時に、吸着等の相互作用が阻害され、満足な電子写真特性が得られなくなってしまった。しかし、本発明の樹脂【A】を用いると、特に半導体レーザー光用分光増感に用いる色素でも、著しく優れた性能を満足できる様になる。更に、樹脂【A']を用いると樹脂【A】の場合よりも、より一層電子写真特性(特にV₁₀、D₁₀、R₁₀、E₁₀)の向上が達成できる。この事の理由は不明であるが、1つの理由として、メタクリレートのエステル成分であるベンゼン環又はナフタレン環の平面性効果により、膜中の酸化亜鉛界面でのこれらポリマー分子鎖の配列が適切に行われることによるものと考えられる。

【0029】以下に本発明で用いられる非水溶媒系分散樹脂粒子について更に詳細に説明する。本発明の樹脂粒

子は、いわゆる非水系分散重合によって製造されたものである。本発明の非水溶媒系分散樹脂粒子は、前記特定の極性基を少なくとも1種含有し重合後には該非水溶媒には不溶となる一官能性単量体(C)からなる重合体成分(重合体成分(C)と略記する)と、フッ素原子及び/又はケイ素原子を少なくとも置換基として含有する一官能性単量体(D)とを、該非水溶媒に可溶性の分散安定用樹脂の存在下に分散重合反応して得られる共重合体である。

【0030】本発明に供される樹脂粒子は、その平均粒子径は好ましくは2μm以下であり、好ましくは0.5μm以下である。そして、粒子の平均粒子径は0.8μm以下であり、好ましくは0.5μm以下である。本発明において、前記のような高次の網目構造を形成していない樹脂粒子又は高次の網目構造を形成している樹脂粒子(以下、単に網目樹脂粒子)は、表面層全組成物100重量部に対して1~50重量%の使用量で用いることが好ましい。樹脂粒子又は網目樹脂粒子が1重量%より少ないと非画像部の親水性が充分とならず、逆に50重量%より多いと非画像部の親水性の向上は更に図られるが、厳しい条件下での電子写真特性が劣化し、複写画像が悪化してしまう。分散樹脂粒子の分子量は10⁴~10⁵、好ましくは10⁴~5×10⁴である。

【0031】該樹脂粒子中の重合成分として、単量体(C)の存在割合は、30重量%以上好ましくは50重量%以上であり、単量体(D)の存在割合は0.5重量%~30重量%、好ましくは1重量%~20重量%である。他の共重合し得る単量体を含有する場合は多くても20重量%以下である。本発明の分散安定用樹脂の、該非水溶媒への溶解性は、具体的には該溶媒100重量部に対し、温度25°Cにおいて少なくとも5重量%溶解するものであればよい。また、該分散安定用樹脂の重量平均分子量は1×10⁴~5×10⁴であり好ましくは2×10⁴~1×10⁵、特に好ましくは3×10⁴~5×10⁴である。分散安定用樹脂の重量平均分子量が1×10⁴未満になると、生成した分散樹脂粒子の凝集が発生し、平均粒径が揃った微粒子が得られなくなってしまう。

【0032】一方5×10⁴を越えると、表面層中に添加した時に電子写真特性を満足しつつ保水性を向上するという本発明の効果が薄れてしまう。本発明の分散安定用樹脂の綴り返し単位の総和において、フッ素原子又は/及びケイ素原子を含有する置換基を有する綴り返し単位は、全体の40重量%以上含有されていることが好ましく、より好ましくは60~100重量%である。本発明の上記成分が全体の40重量%未満になると、樹脂粒子が表面層に分散された時に表面部分への濃縮効果が低下し、結果として、印刷原版としての保水性向上の効果が薄れてしまう。

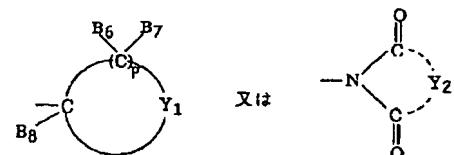
【0033】前記のように不溶化する単量体(C)及び

単量体(D)に対して、好ましくは分散安定用樹脂を1~50重量%、さらに好ましくは2~30重量%使用する。次に、該光導電層中に分散されて成る本発明の樹脂粒子について更に詳しく説明する。本発明において用いられる分解して少なくとも1個のカルボキシル基を生成する官能基(以下単に、カルボキシル基生成官能基と称することもある)について詳しく説明する。本発明のカルボキシル基生成官能基は分解によってカルボキシル基を生成するが、1つの官能基から生成するカルボキシル基は1個でも2個以上でもよい。本発明の1つの好ましい態様によれば、カルボキシル基生成官能基含有樹脂は、一般式(I V) [-COO-A₁] で示される官能基を少なくとも1種含有する樹脂である。

一般式(I V) : (-COO-A₁)において、A₁は、-CH(P₁)(P₂)、-[C(B₁)(B₂)]、-(X)、-Z、-M(B₃)(B₄)、(B₅)、-N=CH-Q₁、-CO-Q₂。

【0034】

【化8】



【0035】一般式[-COO-A₁]の官能基は、分解によってカルボキシル基を生成するものであり、以下更に詳しく説明する。A₁が-CH(P₁)(P₂)の場合においてP₁は、水素原子、-CN基、-CF₃基、-COOD₁基又は-COOOD₁基を表わす。但し、D₁は炭素数1~6のアルキル基: 例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基等、炭素数7~12の置換されてもよいアラルキル基: 具体的にはベンジル基、フェニル基、クロロベンジル基、メトキシベンジル基、クロロフェニル基、メチルフェニル基等)又は芳香族基(例えば置換基を含有してもよいフェニル基又はナフチル基: 具体的には、フェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、アセチルフェニル基、アセトアミドフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、ナフチル基、等)を表わす。

【0036】P₂は、-CN基、-COOD₁基又は-COOOD₁基を表わす。但し、D₁は、上記と同一の記号を表わす。A₁が-[C(B₁)(B₂)]、-(X)、-Zを表わす場合において、B₁、B₂は互いに同じでも異なってもよく、好ましくは水素原子又は置換されてもよい炭素数1~12の直鎖状又は分枝状アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、オクチル基、デシル基、ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピ

11

ル基等)を表わし、Xは好ましくは置換されてもよいフェニル基又はナフチル基(例えばフェニル基、メチルフェニル基、クロロフェニル基、ジメチルフェニル基、クロロメチルフェニル基、ナフチル基等)を表わし、乙は好ましくは水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子、フッ素原子等)、トリハロメチル基(例えばトリクロロメチル基等)、炭素数1~12の置換されてもよい直鎖状又は分枝状アルキル基(例えばメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、テトラフルオロエチル基、オクチル基、シアノエチル基、クロロエチル基等)、-CN、-NO₂、-SO₂R₁、[R₁]は脂肪族基(例えば炭素数1~12の置換されてもよいアルキル基:具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、クロロエチル基、ベンチル基、オクチル基等、炭素数7~12の置換されてもよいアラルキル基:具体的にはベンジル基、フェニル基、クロロベンジル基、メトキシベンジル基、クロロフェニル基、メチルフェニル基等)又は芳香族基(例えば置換基を含有してもよいフェニル基又はナフチル基:具体的には、フェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、アセチルフェニル基、アセトアミドフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、ナフチル基等)を表わす]、-COOR₂、[R₂]は上記R₁と同義である]又は-O-R₃、[R₃]は上記R₁と同義である]を表わす。n、mは0、1又は2を表す。

【0037】又、A₁が-M(B₃)(B₄)(B₅)を表わす場合において、B₃、B₄、B₅は互に同じでも異なっていてもよく、好ましくは炭素数1~18の置換されてもよい脂肪族基(脂肪族基はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又は脂環式基を示し、置換基としては例えばハロゲン原子、-CN基、-OH基、-O-Q'(Q'はアルキル基、アラルキル基、脂環式基、アリール基を示す)等が挙げられる)、炭素数6~18の置換されてもよい芳香族基(例えばフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、アセトアミドフェニル基、ナフチル基等)又は-O-R₄、[R₄]は置換されてもよい炭素数1~12のアルキル基、置換されてもよい炭素数2~12のアルケニル基、置換されてもよい炭素数7~12のアラルキル基、炭素数5~18の置換されてもよい脂環式基、炭素数6~18の置換されてもよいアリール基を示す)を表わす。MはS₁、T₁又はS_nの各原子を表わし、より好ましくはS₁原子を表わす。

【0038】又A₁が-N=CH-Q₁又は-CO-Q₂を表わす場合においては、Q₁、Q₂は好ましくは各々炭素数1~18の置換されてもよい脂肪族基(脂肪族基としては、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、脂環式基を示し、置換基としては例えばハロゲン原

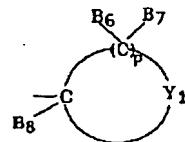
10

12

子、CN基、アルコキシ基等を挙げることができる)又は炭素数6~18の置換されてもよいアリール基(例えばフェニル基、メトキシフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、ナフチル基等)を表わす。A₁が、

【0039】

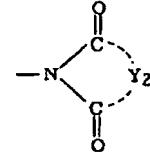
【化9】



【0040】を表わす場合において、Y₁は酸素原子又はイオウ原子を表わす。B₆、B₇、B₈は互に同じでも異なっていてもよく、好ましくは水素原子、置換されてもよい炭素数1~18の直鎖状又は分枝状アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、クロロエチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基等)、置換されてもよい脂環式基(例えばシクロベンチル基、シクロヘキシル基等)、置換されてもよい炭素数7~12のアラルキル基(例えばベンジル基、フェニル基、クロロベンジル基、メトキシベンジル基等)、置換されてもよい芳香族基(例えばフェニル基、ナフチル基、クロロフェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、ジクロロフェニル基等)又は-O-R₅、[R₅]は炭化水素基を表わし、具体的には上記B₆、B₇、B₈の炭化水素基と同一の置換基類を示す)を表わす。pは5又は6の整数を表わす。A₁が、

【0041】

【化10】



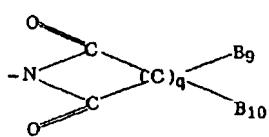
【0042】を表わす場合において、Y₂は環状イミド基を形成する有機残基を表わす。好ましくは、一般式(V)は(VI)で示される有機残基を表わす。

【0043】

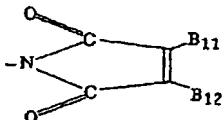
【化11】

13

一般式(V)



一般式(VI)



【0044】式(V)中、B₉、B₁₀は各々同じでも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子等)、炭素数1～18の置換されてもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、2-シアノエチル基、3-クロロプロピル基、2-(メタンソルホニル)エチル基、2-(エトキシオキシ)エチル基等)、炭素数7～12の置換されてもよいアラルキル基(例えばベンジル基、フェニチル基、3-フエニルプロピル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、メトキシベンジル基、クロロベンジル基、プロモベンジル基等)、炭素数3～18の置換されてもよいアルケニル基(例えばアリル基、3-メチル-2-プロペニル基、2-ヘキセニル基、4-ブロピル-2-ベンゼニル基、1,2-オクタデセニル基等)、-S-R₁’(R₁’は前記B₁、又はB₁₀のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基と同一の内容を表わす)、置換されてもよいアリール基(例えばフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基等)、又は-NHR₂’(R₂’は前記R₁’と同一の内容を表わす)を表わす。又、B₉とB₁₀で環を形成する残基を表わしてもよい(例えば5～6環の单環(例えばシクロベンチル環、シクロヘキシル環)、又は5～6環のビシクロ環(例えばビシクロヘプタン環、ビシクロヘプチル環、ビシクロオクタン環、ビシクロオクテング環等)、更にこれらの環は置換されなくともよく、置換基としてはB₉、B₁₀で前記した内容と同一のものを含む)。

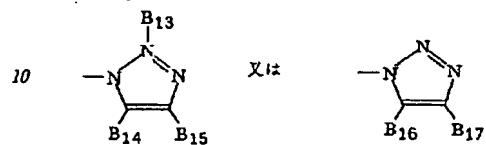
【0045】qは2又は3の整数を表わす。式(V)中、B₁₁、B₁₂は同一でも異なってもよく、前記B₉、B₁₀と同一の内容のものを表わす。更には、B₁₁とB₁₂は連続して芳香族環を形成する有機残基を表わしてもよ

14

い(例えばベンゼン環、ナフタレン環等)。本発明の好みしい他の1つの態様として、一般式(VII) [-CO-A₂]で示される官能基を少なくとも1種含有する樹脂である。一般式(VII) [-CO-A₂]においてA₂は

【0046】

【化12】



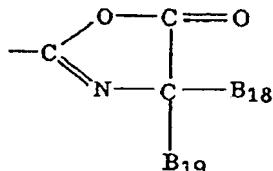
【0047】を表わす。但し、B₁₃、B₁₄、B₁₅、B₁₆、B₁₇は各々水素原子又は脂肪族基を表わす。脂肪族基としては、好ましく前記B₉、B₁₀と同一の内容を表わす。又、B₁₄とB₁₅及びB₁₆とB₁₇は連結して縮合環を形成してもよい有機残基を表わす。好ましくは5～6員環の单環(例えばシクロベンチル環、シクロヘキシル環等)、5員～12員環の芳香族環(例えばベンゼン環、ナフタレン環、チオフエン環、ピロール環、ピラン環、キノリン環等)等を表わす。更に、本発明の好みしい他の1つの態様として、下記一般式(VII)で示されるオキサゾロン環を少なくとも1種含有する樹脂である。

【0048】

【化13】

一般式(VII)

30

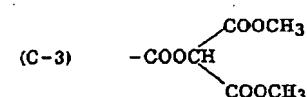
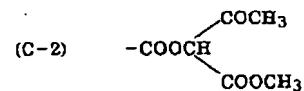
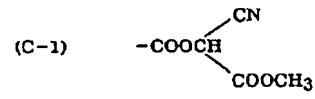


【0049】一般式(VII)において、B₁₃、B₁₄は互いに同じでも異なっていてもよく、各々水素原子、炭化水素基を表わすか、又はB₁₃とB₁₄とが一緒に環を形成してもよい。好ましくは、B₁₃、B₁₄は互いに同じでも異なってもよく、各々水素原子、置換されていてもよい炭素数1～12の直鎖状又は分歧状アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-ヒドロキシプロピル基等)、置換されてもよい炭素数7～12のアラルキル基(例えばベンジル基、4-クロロベンジル基、4-アセトアミドベンジル基、フェニチル基、4-メトキ

15
 シベンジル基等)、置換されていてもよい炭素数2～1
 2のアルケニル基(例えばエチレン基、アリル基、イソ
 プロペニル基、ブチニル基、ヘキセニル基等)、置換さ
 れていてもよい5～7員環の脂環式基(例えばシクロベ
 ンチル基、シクロヘキシル基、クロロシクロヘキシル基
 等)、置換されていてもよい芳香族基(例えばフェニル
 基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、アセトア
 ミドフェニル基、メチルフェニル基、ジクロロフェニル
 基、ニトロフェニル基、ナフチル基、ブチルフェニル
 基、ジメチルフェニル基等)を表わすか、又はB₁₀、B
 10
 11とが一緒に現(例えばテトラメチレン基、ペンタメチ
 レン基、ヘキサメチレン基等)を形成してもよい。本發
 明の一般式(I V)～(V I I)で表わされる官能基
 について具体的な例を以下に述べる。但し、本發明の範囲
 はこれらに限定されるものではない。

[0050]

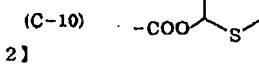
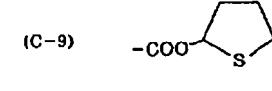
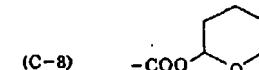
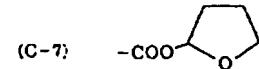
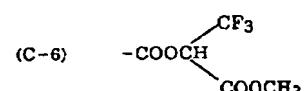
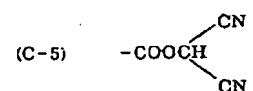
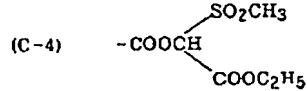
[化14]



[0051]

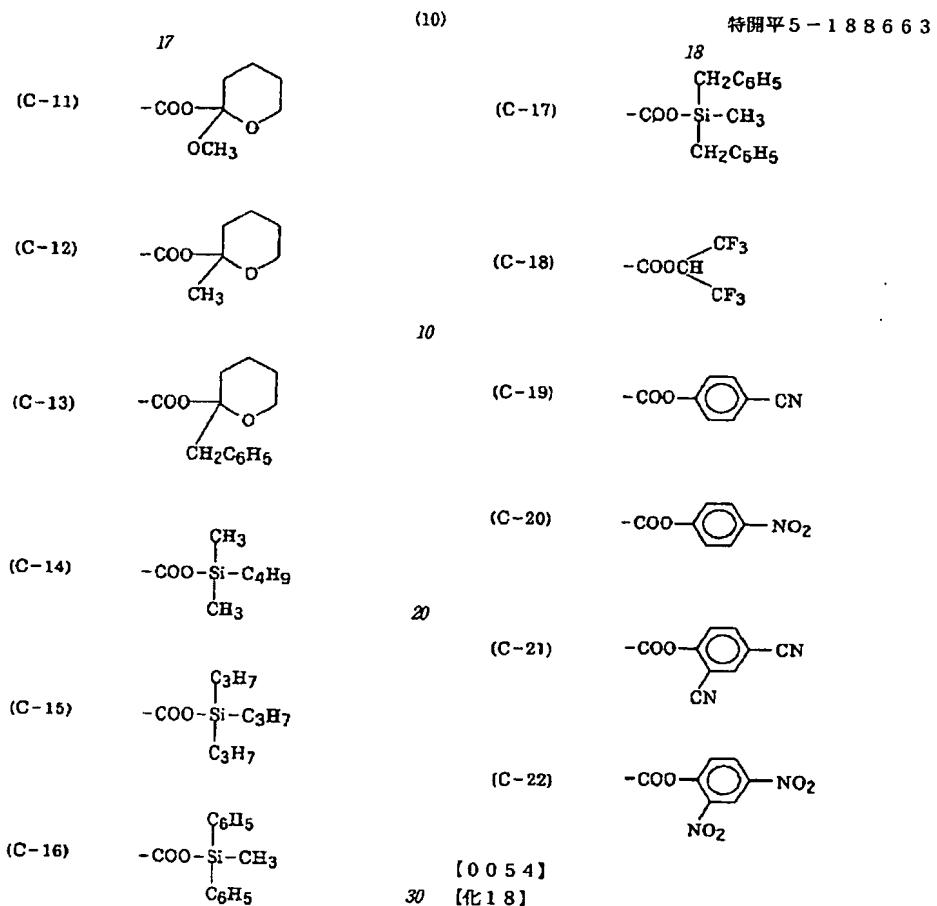
[化15]

16



[0052]

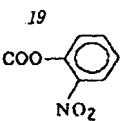
[化16]



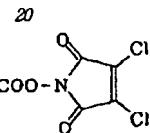
[0053]
[化17]

(11)

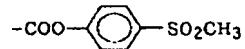
特開平5-188663



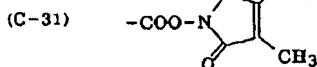
(C-23)



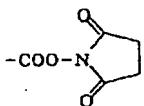
(C-30)



(C-24)

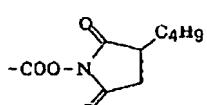


(C-31)

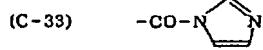
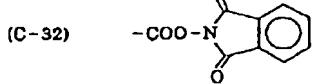


(C-25)

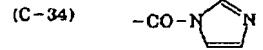
24



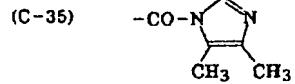
(C-26)



(C-27)



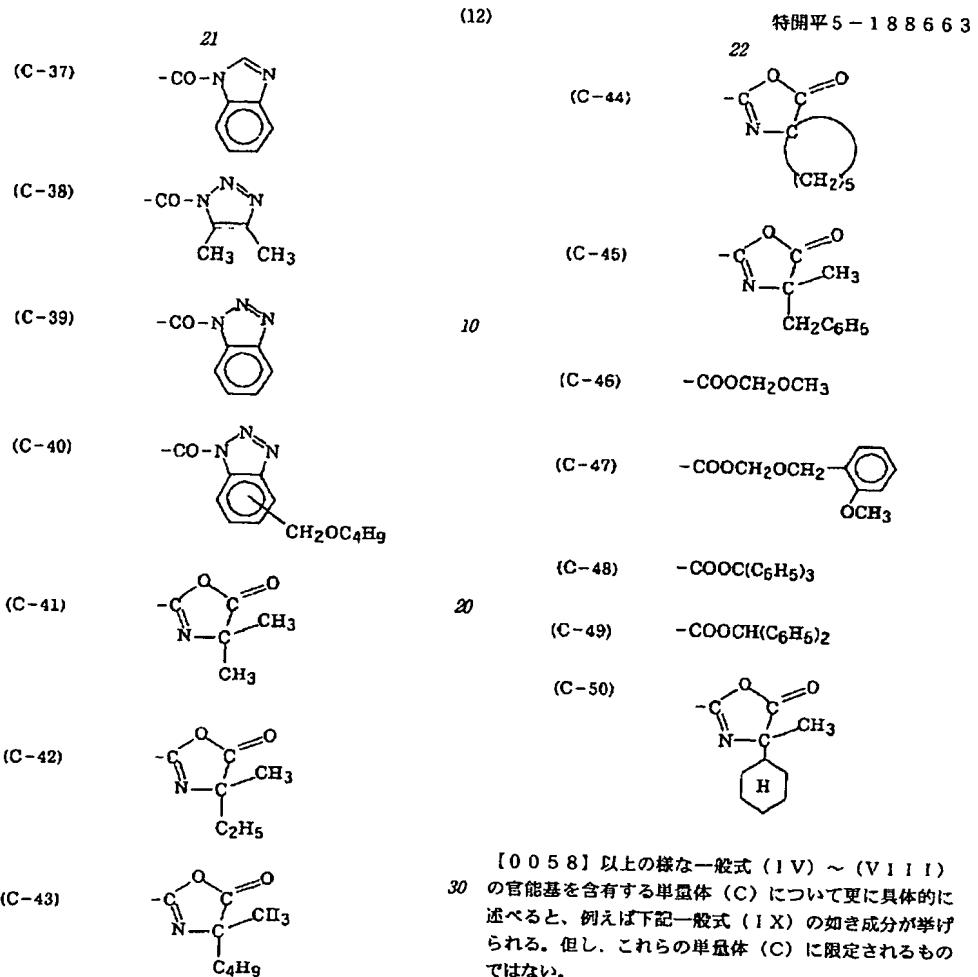
(C-28)



(C-29)

30

【0056】
【化20】【0055】
【化19】



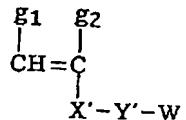
【0057】
【化21】

【0058】以上のような一般式 (I V) ~ (V I I I) の官能基を含有する単量体 (C) について更に具体的に述べると、例えば下記一般式 (I X) の如き成分が挙げられる。但し、これらの単量体 (C) に限定されるものではない。

【0059】

【化22】

一般式(I X)



【0060】式 (I X) 中、X' は -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -N(d₁) -CO-, -CON(d₂) -, -SO₂ -, -SO₂N(d₃) -, -N(d₄) SO₂, -CH₂COO-, -CH₂OCO-, -[C(b₁)(b₂)]-, 芳香族基、又はヘテロ環基を示す (但し、d₁, d₂, d₃, d₄ は各々水素原子、炭化水素基、又は式 (I X) 中の - (Y' - W) を表わし、g₁, g₂ は同じでも異なっていてもよく、水素原子、炭化水素基又は式 (I X) 中の -

〔Y' - W〕を表わし、Iは0~18の整数を示す〕。Y'は結合基X'と結合基(W)を連結するヘテロ原子を介していてもよい炭素-炭素結合を表わし(ヘテロ原子としては酸素原子、イオウ原子、窒素原子を示す)、例えば-(C(g₁)(g₂))_h-, -C₆H₁₀-, -C₆H₅-, -(CH=CH)-, -O-, -S-, -N(g₁)-, -COO-, -CONH-, -SO₂-, -SO₂NH-, -NHCOO-, -NHCONH-等の結合単位の単独又は組合せの構成より成るものである(但し、g₁, g₂, g₃は各々前記g₁, g₂と同義である)。

〔0061〕Wは式(IV)~(VIII)で表わされる官能基を表わす。g₁, g₂は、式(I)中のa₁, a₂と同一の内容を表わす。本発明に用いられる一般式(IV)~(VIII)で示される官能基の群から選択される官能基を少なくとも1種含有する一官能性単量体は、從来公知の有機合成の反応によって合成することができる。例えば日本化学会編「新実験化学講座第14巻、有機化合物の合成と反応(V)」第2535頁(丸善株式会社刊)、岩倉義男:栗田恵輔「反応性高分子」第170頁(講談社刊)、T. W. Greene, 「Protective Groups in Organic Synthesis」第5章(John Wiley & Sons, New York 1981年刊)J. F. W. McOmie, 「Protective Groups in Organic Chemistry」第5章(Plenum Press, 1973年刊)等に詳細に記載されている。

〔0062〕以上の様な分解してカルボキシル基生成の官能基含有の単量体(C)とともに、共重合し得る、フッ素原子及び/又はケイ素原子を少なくとも2個以上含有する置換基を含む一官能性単量体(D)について説明すると、本発明の一官能性単量体(D)は、上記要件を満たす化合物であれば何れでもよい。また、以下に具体的な置換基の内容を説明するが、これらの化学構造に限定されるものではない。

〔0063〕フッ素原子含有の置換基としては、例えば-C₆F₅-, (hは1~12の整数を表わす)、-(CF₃)_jCF₂H- (jは1~11の整数を表わす)、-C₆H₅F-, (i, i'は各々1~5の整数、但し、i+i'=5)又は(i=5-i', i'は1~5の整数)等が挙げられる。

〔0064〕ケイ素原子含有の置換基としては例えば、-Si(R₁)(R₂)(R₃), -(Si(R₁)(R₂)(R₃))₀-, -R₄ (kは1~20の整数を表わす)、ポリシロキサン構造等が挙げられる。

〔0065〕但し、R₁, R₂, R₃は、同じでも異なってもよく、置換されていてもよい炭化水素基又は-OR₅基(R₅は、R₃の炭化水素基と同一の内容を表わす)を表わす。

〔0066〕R₆は、炭素数1~18の置換されてもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2, 2, 2-トリフロロエチル基、2-シアノエチル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基、2-メトキシエチル基、3-ブロモプロピル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2, 2, 2, 2', 2', 2'-ヘキサフロロイソプロピル基、等)、炭素数4~18の置換されてもよいアルケニル基(例えば、2-メチル-1-ブロベニル基、2-ブテニル基、2-ベンテニル基、3-メチル-2-ベンテニル基、1-ベンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、4-メチル-2-ヘキセニル基等)、炭素数7~12の置換されていてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェニル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、ブロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等)、炭素数5~8の置換されていてもよい脂環式基(例えば、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基等)又は炭素数6~12の置換されていてもよい芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、ブロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ドデシルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、デシルオキシフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、ブロモフェニル基、シアノフェニル基、アセチルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、ブトキシカルボニルフェニル基、アセトアミドフェニル基、ブロビラミドフェニル基、ドシロイルアミドフェニル基等)があげられる。

〔0067〕-OR₆基において、R₆は、上記R₆の炭化水素基と同一の内容を表わす。

〔0068〕R₆, R₇, R₈は同じでも異なってもよく、R₇, R₈と同一の記号の内容を表わす。

〔0069〕次に、以上の様なフッ素原子及び/又はケイ素原子を含有した置換基を有する単量体(D)の具体例を以下に示す。ここで、bはH又はCH₂を示し、RIは-CH₂C₆H₄- (CH₂)₂-(CF₃)_jCF₂Hを示し、R₁', R₂', R₃'は炭素数1~12のアルキル基を示し、R''は-Si(CH₃)₂を示し、hは2~12の整数を示し、jは1~11の整数を示し、iは1~3の整数を示し、i'は1~5の整数を示し、qは1~20の整数を示し、rは0又は1~20の整数を示し、およびtは2~12の整数を示す。しかし、本発明の範囲がこれらに限定されるものではない。

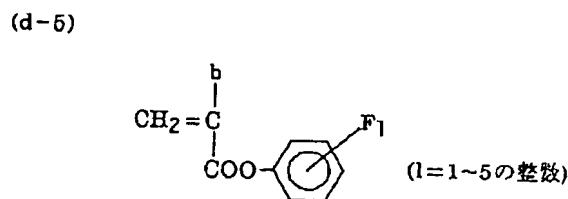
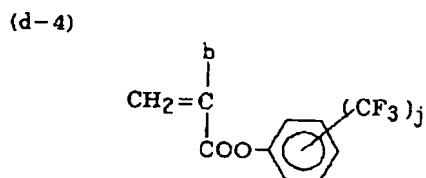
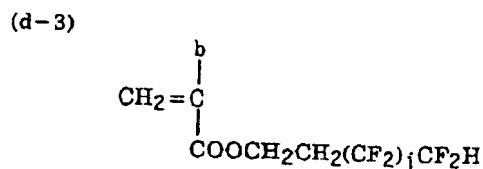
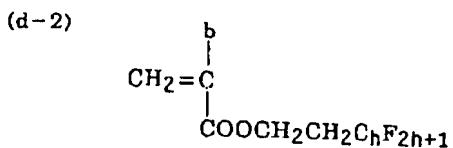
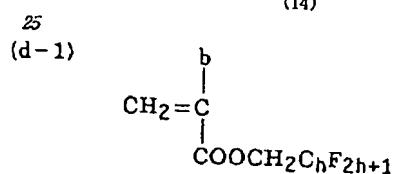
〔0070〕

50 〔化23〕

(14)

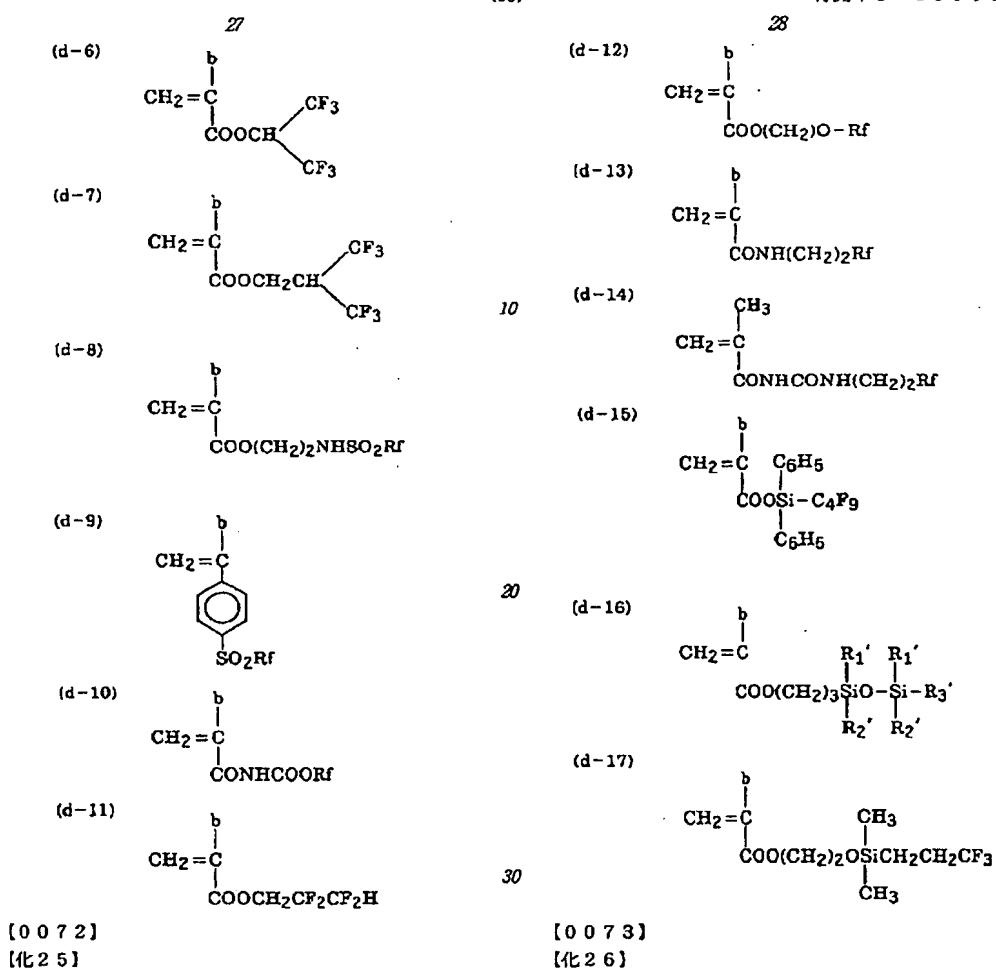
特開平5-188663

26



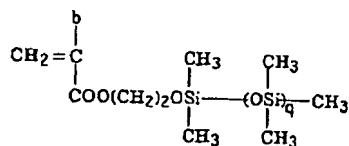
【0071】
【化24】

特開平5-188663



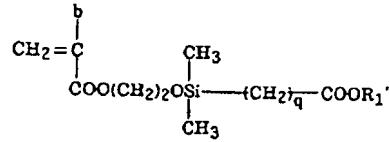
(16)

特開平5-188663

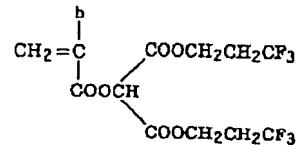
29
(d-18)

30

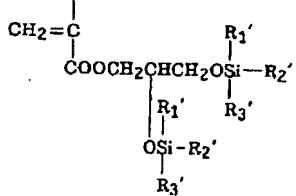
(d-19)



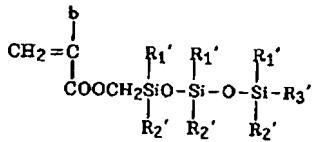
(d-20)



(d-21)

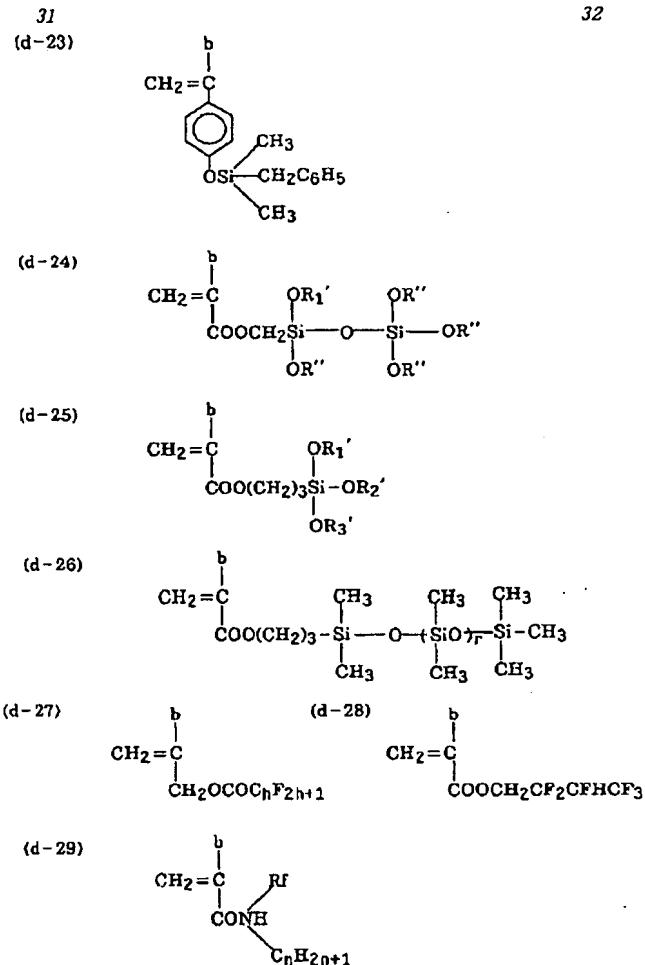


(d-22)



[0074]

〔化27〕



【0075】以上の様な極性基含有の単量体(C)及びフッ素原子及び/又はケイ素原子含有の単量体(D)とともに、これら以外の共重合し得る他の単量体を重合体成分として含有してもよい。

【0076】他の単量体としては後記する一般式(X)の繰り返し単位に相当する単量体あるいは該式(X)で示される成分に相当する単量体と共重合するものが挙げられる。

【0077】この非水溶液に不溶となる重合成分として重要なことは、前記した蒸留水に対する接触角で表される親水性が50度以下を満足できるものであればよい。

【0078】本発明の分散安定用樹脂は、該非水溶液に可溶性の重合体であればいずれでもよいが、具体的には、K. B. J. Barrett「*Dispersion Polymerization in Organic Media*」John Wiley and Sons

ns (1975年刊)、R. Dowpenco, D. P. Hart, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 12, (No. 1), 14 (1973)、丹下豊吉、日本接着協会誌 23 (1), 26 (1987)、D. J. Walbride 40 e, NATO. Adv. Study Inst. Ser. E. No. 67, 40 (1983)、Y. Sasaki and M. Yabuta, Proc. 10th Int. Conf. Org. Coat. Sci. Technol., 10, 263 (1984) 等の総説に引例の各重合体が挙げられる。

【0079】例えばオレフィン重合体、変性オレフィン重合体、ステレン-オレフィン共重合体、脂肪族カルボン酸ビニルエステル共重合体、変性無水マレイン酸共重合体、ポリエステル重合体、ポリエーテル重合体、メタクリレートホモ重合体、アクリレートホモ重合体、メタ

(18)

特閏平5-188663

34

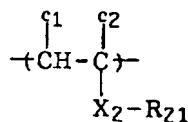
クリレート共重合体、アクリレート共重合体、アルキド樹脂等である。

【0080】より具体的には、本発明の分散安定用樹脂の繰り返し単位として供される重合体成分としては、下記一般式 (X) で表される成分が挙げられる。

[0081]

【化 2 8】

一般式(X)



〔0082〕式(X)中、 X_2 は式(II)の V_0 と同一の内容を表わし、詳細は式(II)の V_0 の説明に記載されている。

〔0083〕R₂₁は、炭素数1～22の置換されてもよいアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ドサコニル基、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル基、2-(N-モルホリノ)エチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-(α -チエニル)エチル基、2-カルボキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2,3-エボキシプロピル基、2,3-ジアセトキシプロピル基、3-クロロプロピル基、4-エトキシカルボニルブチル基等）、炭素数3～22の置換されてもよいアルケニル基（例えばアリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、ドセニル基、ドセニル基、トリデセニル基、オクタデセニル基、オレイル基、リノレイル基等）、炭素数7～22の置換されてもよいアラルキル基（例えばベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、2-ナフチルメチル基、2-(2'-ナフチル)エチル基、クロロベンジル基、ブロモベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、トリメチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメトキシベンジル基、ブチルベンジル基、メトキシカルボニルベンジル基等）、炭素数4～12の置換されてもよい脂環式基（例えばシクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基、クロロシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシル基等）、炭素数6～22の置換されてもよい芳香族基（例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、アントラニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、ブチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、オクチルフェニル基、デシルフェニル基、ドデシルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、オクチルオキシフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、アセチルフ

10 に、他の重合体成分を含有してもよい。

〔9.9.8.6〕鉛の最高供給率は、一鉛塊(500g)を

[1986] 他の重合体成分としては、一般式 (X) で

示される成分に相当する単量体と共重合するものであればいざれでもよく、相当する単量体としては、例えば、 α -オレフィン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニル含有複素環類（複素環としては例えばピラジン環、ピロリジン環、イミダゾリジン環等）等が

テオ、ヒドロテオ、テミノテルオ、ヒドロテル等)、ビニル基含有のカルボン酸類(例えばアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸等)、ビニル基含有のカルボキシミド類(例えば20アクリルアミド、メタクリルアミド、クロトン酸アミド、イタコン酸アミド、イタコン酸半アミド、イタコン酸ジアミド等)等が挙げられる。

〔0087〕本発明の分散安定用樹脂において、一般式(X)で示される重合体成分は、該樹脂の全重合体100重量部中30重量部以上、好ましくは50重量部以上である。

〔0088〕又、本発明の分散安定用樹脂において、光及び／又は熱硬化性官能基を該樹脂の全重合体100重量部中30重量部以、好ましくは20重量部以下の範囲で含有してもよい。含有される光及び／又は熱硬化性官能基としては、重合性官能基以外のものが挙げられ、具体的に後述する粒子の架橋構造形成の官能基があげられる。

【0089】更には、本発明の分散安定用樹脂が、高分子鎖中に前記した一般式(II)で示される重合性二重結合基部分を少なくとも1種含有して成ることが好ましい。

〔0090〕以下に、該重合性二重結合基部分について説明する。

[0091]

40 [化 29]

一般式(Ⅱ)



〔0092〕一般式(II)において、 V_0 は $-O-$ 、 $-C$
 $OO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-$
 $(CH_2)_n-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CONR_2-$ 、
 $50 -SO_2NR_2$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-CONHCOO-$

又は $-\text{CONHCONH}-$ を表わす（pは1～4の整数を表す）。

【0093】ここでR₁は水素原子のほか、好ましい炭化水素基としては、炭素数1～18の留換されてもよいアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-メトキシエチル基、3-ブロモプロピル基等）、炭素数4～18の留換されてもよいアルケニル基（例えば2-メチル-1-ブロベニル基、2-ブテニル基、2-ベンテニル基、3-メチル-2-ベンテニル基、1-ベンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、4-メチル-2-ヘキセニル基等）、炭素数7～12の留換されていてもよいアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェニル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、ブロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等）、炭素数5～8の留換されていてもよい脂環式基（例えば、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシリエチル基、2-シクロベンチルエチル基等）、又は、炭素数6～12の留換されていてもよい芳香族基（例えばフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ドデシルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、デシルオキシフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、ブロモフェニル基、シアノフェニル基、アセチルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、ブトキシカルボニルフェニル基、アセトアミドフェニル基、ブロピオアミドフェニル基、ドデシロイルアミドフェニル基等）が挙げられる。

〔1094〕 V_0 が $-C_6H_5-$ を表わす場合、ベンゼン環は、置換基を有してもよい。置換基としては、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基、等）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピオキシ基、ブトキシ基等）等が挙げられる。

〔0095〕 b_1 及び b_2 は、互いに同じでも異なっていてもよく、好ましくは水素原子、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子等）、シアノ基、炭素数1~4のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等） $-COO-R$ ；又は炭化水素を介した $COOR$ ；（R₁は、水素原子又は炭素数1~18のア

ルキル基、アルケニル基、アラルキル基、脂環式基又はアリール基を表わし、これらは置換されていてもよく、具体的には、上記R₁について説明したものと同様の内容を表わす。

【0096】上記炭化水素を介绍了—COO—R₂基における炭化水素としては、メチレン基、エチレン基、ブロピレン基等が挙げられる。

【0097】更に好ましくは、一般式(II)において、V

10 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CH_2COO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-CONHCOO-$ 又は $-C_6H_5-$ を表わし、 b_1 、 b_2 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、メチル基、 $-COOR$ 、又は $-CH_2COOR$ を表し、(R: は、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシリル基等を表わす)を表わす。更により好みしくは b_1 、 b_2 においていずれか一方が必ず水素原子を表わす。

【0098】即ち、一般式(II)で表わされる重合性二重結合基含有部分として、具体的には $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3) = \text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2)-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_2-\text{COOH})-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CONH}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3) = \text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONHCOO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ 等が挙げられる。

〔0099〕これらの重合性二重結合基含有部分は高分子鎖の主鎖に直接結合されるか又は任意の連結基で結合されたものである。連結する基として具体的には二価の有機残基であって、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(d_1)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONHCO-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-CON(d_2)-$ 、 $-SO_2(d_3)-$ 及び $-S(d_4)(d_5)$ から選ばれた結合基を介在させてもよい。二価の脂肪族基もしくは二価の芳香族基、又はこれらの二価の残基の組合せにより構成された有機残基を表わす。ここで、 $d_1 \sim d_5$ は式(11)における R_i と同一の内容を表わす。

〔0 1 0 0〕二価の脂肪族基として、例えば
 $-(C(k_1)(k_2))$ 、 $-(C(k_1))$ $= C(k_1)$
 $,)$ 、 $-(C \equiv C)$ 、 $-C_6H_{10}$ 、

{0101}

[化30]



【0102】が挙げられる〔k₁ 及び k₂ は、互いに同じでも異なつてもよく、各々水素原子、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等）又は炭素数1～12のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、プロモメチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等）を表わす。Qは-O-、-S-又は-NR₂-を表わし、R₂は炭素数1～4のアルキル基、-CH₂、C₁又は-CH₂Brを表わす〕。

【0103】二価の芳香族基としては、例えばベンゼン環基、ナフタレン環基及び5又は6員の複素環基（複素環を構成するヘテロ原子として、酸素原子、イオウ原子、窒素原子から選ばれたヘテロ原子を少なくとも1種含有する）が挙げられる。これらの芳香族基は置換基を有していてもよく、例えばハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、炭素数1～8のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等）、炭素数1～6のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピオキシ基、ブトキシ基等）が置換基の例として挙げられる。

【0104】複素環基としては、例えばフラン環、チオフェン環、ピリジン環、ピラジン環、ピペラジン環、テトラヒドロフラン環、ピロール環、テトラヒドロピラン環、1,3-オキサゾリン環等が挙げられる。

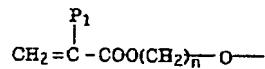
【0105】以上のような重合性二重結合基含有部分は、具体的には高分子鎖中にランダム結合されている、又は高分子鎖の主鎖の片末端にのみ結合されている。好ましくは、高分子鎖主鎖の片末端にのみ重合性二重結合基含有部分が結合された重合体（以下、一官能性重合体〔M〕と略記する）が挙げられる。

【0106】上記一官能性重合体〔M〕の一般式(I)で示される重合性二重結合基含有部分と、これに連結する有機残基で構成される部分の具体例として各々次のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。但し、以下の各例において、P₁ は-H、-CH₂-、-CH₂COOCH₃、-Cl、-Br又は-CNを示し、P₂ は-H又は-CH₃を示し、Xは-Cl又は-Brを示し、nは2～12の整数を示し、mは1～4の整数を示す。

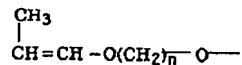
【0107】

【化31】

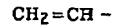
(e-1)



(e-2)



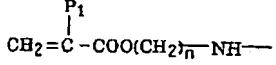
(e-3)



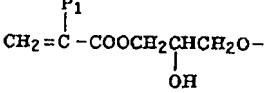
(e-4)



(e-5)



(e-6)



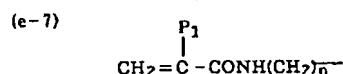
【0108】

【化32】

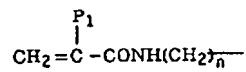
(21)

特開平5-188663

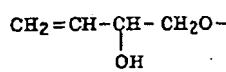
39

〔化33〕
(e-14)

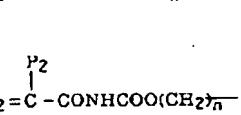
40



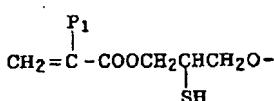
(e-8)



(e-15)



(e-9)

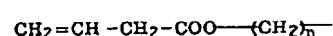
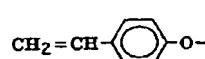


10 (e-16)



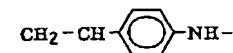
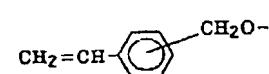
(e-17)

(e-10)

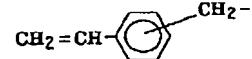


(e-18)

(e-11)



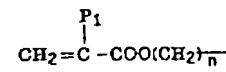
(e-12)



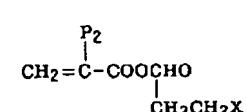
(e-19)



(e-13)



(e-20)



30

〔0110〕
〔化34〕

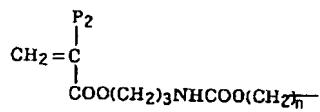
〔0109〕

特開平5-188663

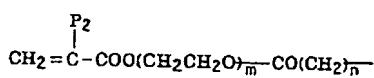
42

(22)

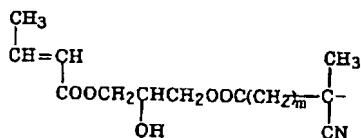
41
(e-21)



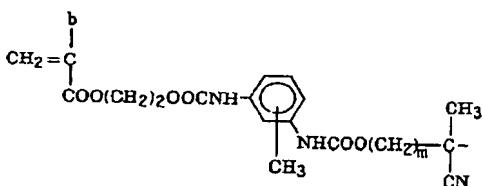
(e-22)



(e-23)



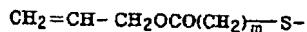
(e-24)



(e-25)



(e-26)

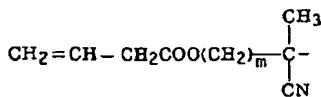


{0111}

[化35]

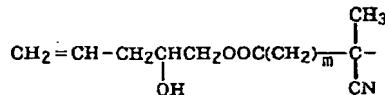
43

(e-27)

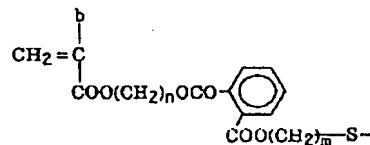


44

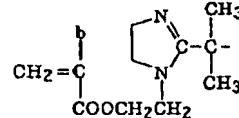
(e-28)



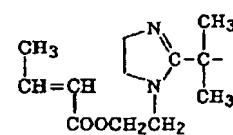
(e-29)



(e-30)



(e-31)



【0112】好ましくは本発明の分散安定用樹脂は重合性二重結合基部分を高分子中の側鎖に含有するが、この重合体の合成は従来公知の方法によって製造することができる。

【0113】例えば、①重合反応性の異なる重合性二重結合基を分子中に2個含有した単量体を共重合させる方法、②分子中に、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基等の反応性基を含有した一官能性単量体を共重合させて高分子を得た後、この高分子側鎖中の反応基と化学結合しうる他の反応性基を含有した重合性二重結合基を含む有機低分子化合物との反応を行う、いわゆる高分子反応によって導入する方法、等が通常よく知られた方法として挙げられる。

【0114】上記①の方法として、例えば特開昭60-

185962号公報に記載の方法等が挙げられる。上記②の方法として、具体的には岩倉義男、栗田恵輔「反応性高分子」講談社(1977年刊)、小田良平「高分子ファインケミカル」講談社(1976年刊)、特開昭61-43757号公報、特開平1-149305号として出願した明細書等に詳細に記載されている。

【0115】例えば、下記表-1のA群の官能基とB群の官能基の組み合わせによる高分子反応が、通常よく知られた方法として挙げられる。なお表-1のR₂₂、R₂₃は炭化水素基で、前出の式(I V)のL₁におけるI₁、I₂と同一の内容を表す。

【0116】

【表1】

45
表-1

A 群	B 群
-COOH, -PO ₃ H ₂ ,	
-OH, -SH,	
-NH ₂	-N=C=O, -N=C=S,
-SO ₂ H	
	(X=Cl, Br)

【0117】本発明の分散安定用樹脂として更に好ましい、重合性二重結合基部分を主鎖の片末端に含有する一官能性重合体〔M〕は、従来公知の合成方法によって製造することができる。例えば、イ) アニオン重合あるいはカチオン重合によって得られるリビングポリマーの末端に種々の試薬を反応させて一官能性重合体〔M〕を得る。イオン重合法による方法、ロ) 分子中にカルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基等の反応性基を含有した重合開始剤及び/又は連鎖移動剤を用いて、ラジカル重合して得られる末端反応性基結合の重合体と種々の試薬を反応させて一官能性重合体〔M〕を得るラジカル重合法による方法、ハ) 重付加あるいは重縮合反応により得られた重合体に上記ラジカル重合法と同様にして、重合性二重結合基を導入する重付加縮合法による方法等が挙げられる。

【0118】具体的には、P. Dreyfuss & R. P. Quirk, *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, 7, 551 (1987)、P. F. Rempp, E. Franta, *Adv. Polym. Sci.*, 58, 1 (1984)、V. Percec, *Appl. Poly. Sci.*, 28, 95 (1984)、R. Asami, M. Takari, *Macromol. Chem. Suppl.*, 12, 163 (1985)、P. Rempp, et al., *Macromol. Chem. Suppl.*, 8, 3 (1984)、川上雄資, 化学工業, 38, 56 (1987)、山下雄也, 高分子, 31, 988 (1982)、小林四郎, 高分子,

分子, 30, 625 (1981)、東村敏延, 日本接着協会誌, 18, 536 (1982)、伊藤浩一, 高分子加工, 35, 262 (1986)、東貴四郎, 津田隆, 機能材料, 1987, No. 10, 5等の総説及びそれ等に引例の文献・特許等に記載の方法に従って合成することができる。

30 【0119】以上の如き一官能性重合体〔M〕の合成方法として更に具体的には、ラジカル重合性单量体に相当する繰り返し単位を含有する重合体〔M〕は、特開平2-67563号公報、特願昭63-64970、特願平1-206989、同1-69011各号として出願の明細書等に記載されており、又、ポリエステル構造又はポリエーテル構造を繰り返し単位として含有する重合体〔M〕は、特願平1-56379、同1-58989、同1-56380各号として出願の明細書等に各々記載されている方法と同様にして得られる。

【0120】本発明の分散樹脂粒子は以上説明した様に、極性基含有の一官能性单量体〔C〕、ケイ素原子及び/又はフッ素原子含有の一官能性单量体〔D〕を上記分散安定用樹脂の存在下で分散重合させて得られる共重合体樹脂粒子である。

【0121】更に、本発明の分散樹脂粒子が網目構造を有する場合は、上記した極性基含有の一官能性单量体〔C〕及びケイ素原子及び/又はフッ素原子含有の一官能性单量体〔D〕を重合性成分(重合体成分〔C〕と略記する)として成る重合体の重合体間が橋架けされており、高次の網目構造を形成している。

【0122】すなわち、本発明の分散樹脂粒子は重合体成分（C）から構成される非水分散溶媒に不溶な部分と、該溶媒に可溶となる重合体とで構成される、非水系ラテックスであり、網目構造を有する場合は、この該溶媒に不溶な部分を形成している重合体成分（C）の分子間が橋かけされているものである。

【0123】これにより、網目樹脂粒子は水に対して難溶性あるいは不溶性となつものである。具体的には、該樹脂の水への溶解性は、80重量%以下好ましくは50重量%以下である。

【0124】本発明の架橋は、従来公知の架橋方法によって行うことができる。即ち、(a) 該重合体成分（C）を含有する重合体を種々の架橋剤あるいは硬化剤によって架橋する方法、(b) 該重合体成分（C）に相当する単量体を少なくとも含有させて重合反応を行う際に、重合性官能基を2個以上含有する多官能性単量体あるいは多官能性オリゴマーを共存させることにより分子間に網目構造を形成する方法、及び(c) 該重合体成分（C）と反応性基を含有する成分を含む重合体類とを重合反応あるいは高分子反応によって架橋させる方法等の方法によって行うことができる。

【0125】上記(a)の方法の架橋剤としては、通常架橋剤として用いられる化合物を挙げることができる。具体的には、山下晋三、金子東助編「架橋剤ハンドブック」大成社刊（1981年）、高分子学会編「高分子データハンドブック基礎編」培風館（1986年）等に記載されている化合物を用いることができる。

【0126】例えば、有機シラン系化合物（例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、アーチリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アーメルカブトプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤等）、ポリイソシアート系化合物（例えば、トルイレンジイソシアート、o-トルイレンジイソシアート、ジフェニルメタンジイソシアート、トリフェニルメタントリイソシアート、ポリメチレンポリフェニルイソシアート、ヘキサメチレンジイソシアート、イソホロンジイソシアート、高分子ポリイソシアート等）、ポリオール系化合物（例えば、1,4-ブタンジオール、ポリオキシプロピレンジリコール、ポリオキシアルキレンジリコール、1,1,1-トリメチロールブロパン等）、ポリアミン系化合物（例えば、エチレンジアミン、アーヒドロキシプロピルエチレンジアミン、フェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルビペラジン、変性脂肪族ポリアミン類等）、ポリエボキシ基含有化合物及びエボキシ樹脂（例えば、垣内弘編著「新エボキシ樹脂」昭晃堂（1985年刊）、橋本邦之編著「エボキシ樹脂」日刊工業新聞社（1969年刊）等に記載された化合物類）、メラミン樹脂（例えば、三輪一郎、松永英夫編著「ユリア・メラ

ミン樹脂」日刊工業新聞社（1969年刊）等に記載された化合物類）、ポリ（メタ）アクリレート系化合物（例えば、大河原信、三枝武夫、東村敏延編「オリゴマー」講談社（1976年刊）、大森英三「機能性アクリル系樹脂」テクノシステム（1985年刊）等に記載された化合物類が挙げられ、具体的には、ポリエチレンジコールジアクリレート、ネオベンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ベンタエリスリトールポリアクリレート、ビスフェノールA-ジグリシルエーテルジアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びこれらのメタクリレート体等がある。

【0127】又、上記(b)の方法で共存させる重合性官能基を2個以上含有する多官能性単量体（多官能性単量体（E）とも称する）あるいは多官能性オリゴマーの重合性官能基としては、具体的には

$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2 -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO}-\text{O}-$ 、
 $\text{CH}(\text{CH}_3) = \text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C}$

20 $\text{ONH}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CONH}-$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3) = \text{CH}-\text{CONH}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{C}$
 $\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{O}-\text{CO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}$
 $\text{H}-\text{CH}_2 - \text{O}-\text{CO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{NHCO}-$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2 - \text{NHCO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{S}$
 $\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{S}-$

等を挙げることができる。これらの重合性官能基の同一のものあるいは異なったものを2個以上有した単量体あるいはオリゴマーであればよい。

30 【0128】重合性官能基を2個以上有した単量体の具体例は、例えば同一の重合性官能基を有する単量体あるいはオリゴマーとして、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のスチレン誘導体：多価アルコール（例えば、エチレンジリコール、ジエチレンジリコール、トリエチレンジリコール、ポリエチレンジリコール#200、#400、#600、1,3-ブチレンジリコール、ネオベンチルグリコール、ジプロピレンジリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ベンタエリスリトールなど）、又はポリヒドロキシフェノール（例えばヒドリキノン、レゾルシン、カテコールおよびそれらの誘導体）のメタクリル酸、アクリル酸又はクロトン酸のエステル類、ビニルエーテル類又はアリルエーテル類：二塩基酸（例えばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、マレイン酸、フタル酸、イタコン酸等）のビニルエステル類、アリルエステル類、ビニルアミド類又はアリルアミド類：ポリアミン（例えばエチレンジアミン、1,3-ブチレンジアミン、1,4-ブチレンジアミン等）とビニル基を含有するカルボン酸

40 （例えば、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ア

リル酢酸等)との縮合体などが挙げられる。

【0129】又、異なる重合性官能基を有する単量体あるいはオリゴマーとしては、例えば、ビニル基を含有するカルボン酸(例えばメタクリル酸、アクリル酸、メタクリロイル酢酸、アクリロイル酢酸、メタクリロイルブロピオン酸、アルリロイルブロピオン酸、イタコニロイル酢酸、イタコニロイルブロピオン酸、カルボン酸無水物等)とアルコール又はアミンの反応体(例えばアリルオキシカルボニルブロピオン酸、アリルオキシカルボニル酢酸、2-アリルオキシカルボニル安息香酸、アリルアミノカルボニルブロピオン酸等)等のビニル基を含有したエステル誘導体又はアミド誘導体(例えばメタクリル酸ビニル、アクリル酸ビニル、イタコン酸ビニル、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、イタコン酸アリル、メタクリロイル酢酸ビニル、メタクリロイルブロピオン酸ビニル、メタクリロイルブロピオン酸アリル、メタクリル酸ビニルオキシカルボニルメチルエステル、アクリル酸ビニルオキシカルボニルメチルオキシカルボニルエチレンエステル、N-アリルアクリラミド、N-アリルメタクリラミド、N-アリルイタコンラミド、メタクリロイルブロピオン酸アリラミド等)又はアミノアルコール類(例えばアミノエタノール、1-アミノプロパノール、1-アミノブタノール、1-アミノヘキサノール、2-アミノブタノール等)とビニル基を含有したカルボン酸との縮合体などが挙げられる。

【0130】本発明に用いられる2個以上の重合性官能基を有する単量体あるいはオリゴマーは、単量体(C)及び(C)と共に存する他の単量体との総量に対して10モル%以下、好ましくは5モル%以下用いて重合し、樹脂を形成する。

【0131】更には、上記(c)の方法の高分子間の反応性基同志の反応により化学結合を形成し高分子間の橋かけを行う場合には、通常の有機低分子化合物の反応と同様に行なうことができる。具体的には、分散安定用樹脂の合成法において記載したと同様の方法に従って合成することができる。

【0132】分散重合において、粒子の粒径が揃った単分散性の粒子が得られること及び0.5μm以下の微小粒子が得られ易いこと等から、網目構造形成の方法としては、多官能性単量体を用いる(b)の方法が好ましい。

【0133】以上の如く、本発明の網目分散樹脂粒子は、極性基を含有する繰り返し単位と、該非水溶媒に可溶性の重合体成分とを含有し、且つ分子鎖間が高次に橋かけされた構造を有する重合体の粒子である。

【0134】非水溶媒系分散樹脂粒子の製造に用いられる非水溶媒としては、沸点200℃以下の有機溶媒であればいずれでもよく、それは単独あるいは2種以上を配合して使用してもよい。

【0135】この有機溶媒の具体例は、メタノール、エ

タノール、プロパノール、ブタノール、フッ化アルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、ジエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブロピオン酸メチル等のカルボン酸エステル類、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、トリデカン、シクロヘキサン、シクロオクタン等の炭素数6~14の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キ

10 シレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチレンクロリド、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロホルム、メチルクロロホルム、ジクロロプロパン、トリクロロエタン等のハログン化炭化水素類等が挙げられる。ただし、以上述べた化合物例に限定されるものではない。

【0136】これらの非水溶媒系で分散樹脂粒子を分散重合法で合成することにより、樹脂粒子の平均粒子径は容易に0.8μm以下となり、しかも粒子径の分布が非常に狭く且つ単分散の粒子とすることができます。

【0137】具体的には、K. B. J. Barrett 「Dispersion Polymerization in Organic Media」 John Wiley (1975年)、村田耕一郎、高分子加工、23、20(1974)、松本恒隆・丹下豊吉、日本接着協会誌9、183(1973)、丹下豊吉、日本接着協会誌23、26(1987)、D. J. Walbridge, NATO. Adv. study. Inst. Ser. B, No. 67, 40(1983)、英国特許第893429、同934038各号明細書、米国特許第1122397、同3900412、同4606989各号明細書、特開昭60-179751、同60-185963各号公報等にその方法が開示されている。

【0138】本発明の分散樹脂粒子は、単量体(C)及び単量体(D)と、分散安定用樹脂の少なくとも各々1種以上から成り、網目構造を形成する場合には必要に応じて多官能性単量体(E)を共存させて成り、いずれにしても重要な事は、これら単量体から合成された樹脂粒子が該非水溶媒に不溶であれば、所量の分散樹脂粒子を得ることができる。より具体的には、不溶化する単量体(C)及び単量体(D)に対して、分散安定用樹脂を1~50重量%使用することが好ましく、さらに好ましくは2~30重量%である。又本発明の分散樹脂粒子の分子量は10⁴~10⁶であり、好ましくは10⁴~5×10⁵である。

【0139】以上の如き本発明で用いられる分散樹脂粒子を製造するには、一般に、単量体(C)、単量体(D)、分散安定用樹脂更には、多官能性単量体(E)とを非水溶媒中で過酸化ベンゾイル、アソビスイソブチロニトリル、ブチルリチウム等の重合開始剤の存在下に加熱重合させればよい。具体的には、(i) 単量体

(C)、单量体(D)、分散安定用樹脂及び多官能性单量体(E)の混合溶液中に重合開始剤を添加する方法、(ii)非水溶媒中に、上記重合性化合物及び重合開始剤の混合物を滴下又は任意に添加する方法等があり、これらに限定されずいかなる方法を用いても製造することができる。

【0140】重合性化合物の総量は非水溶媒100重量部に対して5~80重量部程度であり、好ましくは10~50重量部である。

【0141】重合開始剤の量は、重合性化合物の総量の0.1~5重量%である。又、重合温度は30~180℃程度であり、好ましくは40~120℃である。反応時間は1~15時間が好ましい。

【0142】以上の如くして本発明により製造された非水系分散樹脂は、微細でかつ粒度分布が均一な粒子となる。

【0143】本発明の感光体の表面層は、上記した樹脂粒子がマトリックスの接着樹脂に均一に分散してなるものであり、以下に該接着樹脂について詳しく説明する。本発明の表面層の接着樹脂としては、従来接着樹脂として知られている全てのものが利用できる。代表的なものは塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ステレン-ブタジエン共重合体、ステレン-メタクリレート共重合体、メタクリレート共重合体、アクリレート共重合体、酢酸ビニル共重合体、アルカン酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール、アルキド樹脂、エポキシステル樹脂、ポリエスチル樹脂等である。

【0144】具体的には栗田隆治・石渡次郎、高分子、第17巻、第278頁(1968年)、宮本晴視、武井秀彦、イメージング、1973(No.8)第9頁、中村季一編「記録材料用バインダーの実際技術」第10章、C. H. C. 出版(1985年)、D. D. Tatt, S. C. Heidecker, Tappi, 49(No. 10), 439(1966)、E. S. Battazzi, R. G. Blanclotte et al., Photo. Sci. Eng. 16(No. 5), 354(1972)、グエン・チャン・ケー、清水勇、井上英一、電子写真学会誌18(No. 2), 28(1980)、特公昭50-31011、特開昭53-54027、同54-20735、同57-202544、同54-68046各号公報等に開示の材料が挙げられる。

【0145】更に、該表面層には、架橋性化合物及び架橋促進化合物を含有させてもよい。具体的には、本発明の樹脂粒子で架橋構造を形成するために用いた架橋性化合物群と同様のものが挙げられる。但し、該表面層に含有させる場合、不感脂化後の親水性を阻害しないこと、及び電子写真感光体としての電子写真特性(例えば初期電位、暗中電荷保持率、光感度、残留電位等)に悪影響を及ぼさない範囲で用いなければならない。具体的に

は、表面層形成用組成物の全固形分量に対して、0.05~1.0重量部の範囲内で用いることが好ましい。

【0146】これら架橋性化合物を併用することで該表面層が架橋構造を形成し、高次構造化されたことで表面層の不感脂化後の膜強度の向上及び表面全体の水保有性が制御され、保水性の向上が図られる。更にはまた、該表面層中に本発明の樹脂粒子以外の微粒子(例えば金属酸化物等)を、表面層形成用組成物全量に対して0.01~5重量部の範囲内で含有させてもよい。このことにより、微粒子添加によるフィラー効果による膜強度向上あるいは表面の平滑性調整が図られる。

【0147】例えば二酸化硅素、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、ガラス粒子、アルミナ、クレーなどの充填剤や、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、フェノール樹脂などの重合体粒子などが例示できる。該表面層を構成する場合に重要な事は、前記の如く、不感脂化処理後非画像部が充分に親水性に変化することである。即ち、この親水性は、例えば、水に対する接触角を測定することによって確認することができる。

20 不感脂化処理を行なう以前の表面層(親水化可能層)の表面の水に対する接触角は約60°~120°であるが、不感脂化処理後はそれは約5°~20°にまで低下し、水に非常に早く濡れるようになる。このため、印刷版は親油性トナーからなる画像部と高度に親水性の非画像部とをその表面に形成していることになる。従って、不感脂化処理後の表面層が水との接触角で20度以下になる様にすればよい。

【0148】本発明においては、従来のものに比べその親水性が更に良好である点で特に優れている。即ち、本30 発明における樹脂粒子は、不感脂化液あるいは印刷時の浸し水の処理により分解してカルボキシル基を生成し、親水性を発現する。従って、該樹脂粒子を表面層に含有している本発明原版は、不感脂化処理液により親水化される非画像部の親水化により、画像部の親油性と非画像部の親水性が明確となり、印刷時に非画像部に印刷インキが付着するのを防止するものである。その結果として、地汚れのない鮮明な画質の印刷物を多数枚印刷することが可能になる。

【0149】更に、その一部が架橋されている上記の樹40 脂粒子の場合、親水性を保持したまま水への溶解性が著しく低下し、難溶性もしくは不溶性となり、且つ粒子自身が水膨潤性を有するようになる。従って、該樹脂粒子において生成される上記親水性基によって、非画像部の表面の親水性が発現するとともに、表面層全体が制御された水を含有するようになり、非画像部の親水性(印刷インキ反発性)がより一層高められるという本発明の効果が向上し、且つ持続性が向上する。

【0150】より具体的な効果で言うならば、上記の樹脂粒子中の上記の官能基の量を減じても、親水性向上の50 効果が変わらず維持できること、あるいは、印刷機の大

型化あるいは印圧の変動等印刷条件が厳しくなった場合でも、地汚れのない鮮明な画質の印刷物を多数枚印刷することが可能となる。そして、従来は一つの層で光導電性と親水化が可能であるという性質を持たねばならないため、酸化亜鉛など限られた材料しか使用できなかつたが、本発明の印刷原版では以上のように表面層を形成することにより光導電層と親水化可能層(表面層)に機能が分離したため、従来の酸化亜鉛の不感脂化反応に依存したシステムと比べ、印刷時の厳格な管理が著しく緩和される。

【0151】即ち、従来の酸化亜鉛を用いるシステムでは、酸化亜鉛を不感脂化する不感脂化液の主剤としてフェロシアン系化合物が用いられており、この化合物は環境汚染防止上特別の取扱管理が必要であること、また、不感脂化した親水化物が印刷物に付着していることから、印刷時に多数枚印刷することで消耗してゆく分を、印刷の浸し水に不感脂化主剤を含有させて補って使用するのが通例であるが、この副作用として色インキの使用可能な種類が限定される、あるいは印刷用紙として中性紙を用いることが難しい等の問題があった。

【0152】これに対し、本発明のシステムでは、不感脂化の原理が全く異なることから、これら問題を容易に解決することができる。次に、本発明の電子写真感光材料の光導電層について説明する。該光導電層は、少なくとも光導電体及び接着樹脂を含有して成り、該接着樹脂として以下の樹脂【A】を少なくとも1種含有することが特に好ましい。

【0153】該樹脂【A】とは、 $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の重量平均分子量を有し、前記一般式(I)で示される特定の繰り返し単位を重合体成分として30重量%以上と、 $-PO_2H_2$ 、 $-SO_2H$ 、 $-COOH$ 、 $-P(=O)(OH)-R_0$ (R_0 は炭化水素基又は $-OR_0$ (R_0 は炭化水素基を表す)を表す)及び環状酸無水物含有基から選択される少なくとも1種の極性基を有する重合体成分0.5~15重量%を含有してなる樹脂である。

【0154】樹脂【A】において、重量平均分子量は $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ 、好ましくは $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ であり、樹脂【A】のガラス転移点は好ましくは-30°C~110°C、より好ましくは-20°C~90°Cである。樹脂【A】の分子量が 10^3 より小さくなると、皮膜形成能が低下し充分な膜強度を保てず、一方分子量が 2×10^4 より大きくなると本発明の樹脂であっても、特に近赤外~赤外分光増感色葉を用いた感光体において、高温・高湿、低温・低湿の苛酷な条件下での暗減衰保持率及び光感度の変動が多少大きくなり、安定した複写画像が得られるという本発明の効果が薄れてしまう。

【0155】樹脂【A】の一般式(I)の繰り返し単位に相当する重合体成分の存在割合は30重量%以上、好ま

しくは50~97重量%、特定の極性基を含有する重合体成分の存在割合は0.5~15重量%、好ましくは1~10重量%である。樹脂【A】における極性基含有量が0.5重量%より少ないと、初期電位が低くて充分な画像濃度を得ることができない。一方該極性基含有量が15重量%よりも多いと、いかに低分子量体といえども分散性が低下し、更にオフセットマスターとして用いるときに地汚れが増大する。

【0156】また低分子量の樹脂【A】としては、前記した一般式(Ia)及び一般式(Ib)で示される、2位に、及び/又は2位と6位に特定の置換基を有するベンゼン環又は無置換のナフタレン環を有する特定の置換基をもつメタクリレート成分を含有する、樹脂【A】(以下、この低分子量体を樹脂【A'】とする)であることが好ましい。樹脂【A'】における式(Ia)及び/又は式(Ib)の繰り返し単位に相当するメタクリレートの共重合成分の存在割合は30重量%以上、好ましくは50~97重量%、特定の極性基含有の重合体成分の存在割合は樹脂【A'】100重量部に対して0.5~15重量%、好ましくは1~10重量%である。

【0157】次に樹脂【A】中に30重量%以上含有される、前記一般式(I)で示される繰り返し単位を更に説明する。一般式(I)において a_1 、 a_2 は、好ましくは水素原子、シアノ基、炭素数1~4のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、 $-COO-R_0$ 又は炭化水素基を介した $-COO-R_0$ (R_0 は、水素原子又は炭素数1~18のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、脂環式基又はアリール基を表し、これらは置換されていてもよく、具体的には、下記 R_0 について説明したものと同様の内容を表す)を表す。上記炭化水素を介した $-COO-R_0$ 基における炭化水素としては、メチレン基、エチレン基、ブロビレン基などが挙げられる。

【0158】 R_0 は、炭素数1~18の置換されていてもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエトキシ基、3-ヒドロキシプロピル基等)、炭素数2~18の置換されていてもよいアルケニル基(例えばビニル基、アリル基、イソブロペニル基、ブチニル基、ヘキセニル基、ヘブテニル基、オクテニル基等)、炭素数7~12の置換されていてもよいアラルキル基(炭素数ベンジル基、フェニル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、メトキシベンジル基、エトキシベンジル基、メチルベンジル基等)、炭素数5~8の置換されていてもよいシクロアルキル基(例えばシクロベンジル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等)、置換されていてもよいアリール

55
基(例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フロロフェニル基、ジフロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、シアノフェニル基等)等が挙げられる。

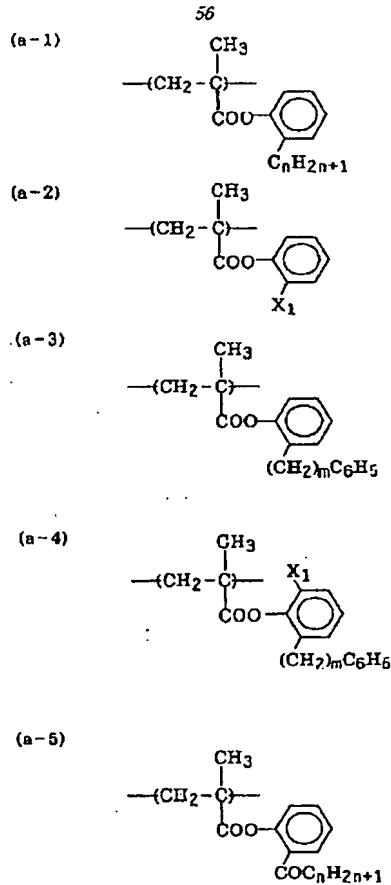
【0159】更に好ましくは、一般式(I)の繰り返し単位に相当する共重合体成分において、一般式(Ia)及びノ又は一般式(Ib)で示される特定のアリール基を含有するメタクリレート成分で表される共重合体成分(樹脂[A'])が挙げられる。式(Ia)において、好ましいT₁及びT₂として、互いに独立に各々水素原子、塩素原子及び臭素原子の外に、炭素数1~10の炭化水素基として、好ましくは炭素数1~4のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、炭素数7~9のアラルキル基(例えばベンジル基、フェニチル基、3-フェニルプロピル基、クロロベンジル基、ジクロロベンジル基、ブロモベンジル基、メチルベンジル基、メトキシベンジル基、クロロメチルベンジル基)およびアリール基(例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ブロモフェニル基、メトキシフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基)、並びに-C₆OR₁₀及び-COOOR₁₀(好ましいR₁₀及びR₁₁としては上記の炭素数1~10の好ましい炭化水素基として記載したもの)を挙げることができる)を挙げることができる。

【0160】式(Ia)及び(Ib)において、L₁及びL₂は各々-COO-とベンゼン環を結合する直接結合又は-(CH₂)₁₁-(n: 1~3の整数を表す)、-CH₂OCO-、-CH₂CH₂OCO-、-(CH₂O)_m-(m: 1又は2の整数を表す)、-CH₂H₂O-等の如き連結原子数1~4個の連結基であり、より好ましくは直接結合又は結合原子数1~2個の連結基を挙げることができる。

【0161】本発明の樹脂(A)で用いられる式(Ia)又は(Ib)で示される繰り返し単位に相当する共重合成分の具体例を以下に挙げる。しかし、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。以下の(a-1)~(a-20)において、nは1~4の整数、mは0又は1~3の整数、pは1~3の整数、R₁₀~R₁₃はいずれも-C₆H₅又は-(CH₂)₆-C₆H₅(ただし、n、mは上記と同じ)、X₁及びX₂は同じでも異なるてもよく、水素原子、-CI、-Br、-Iのいずれかを表す。

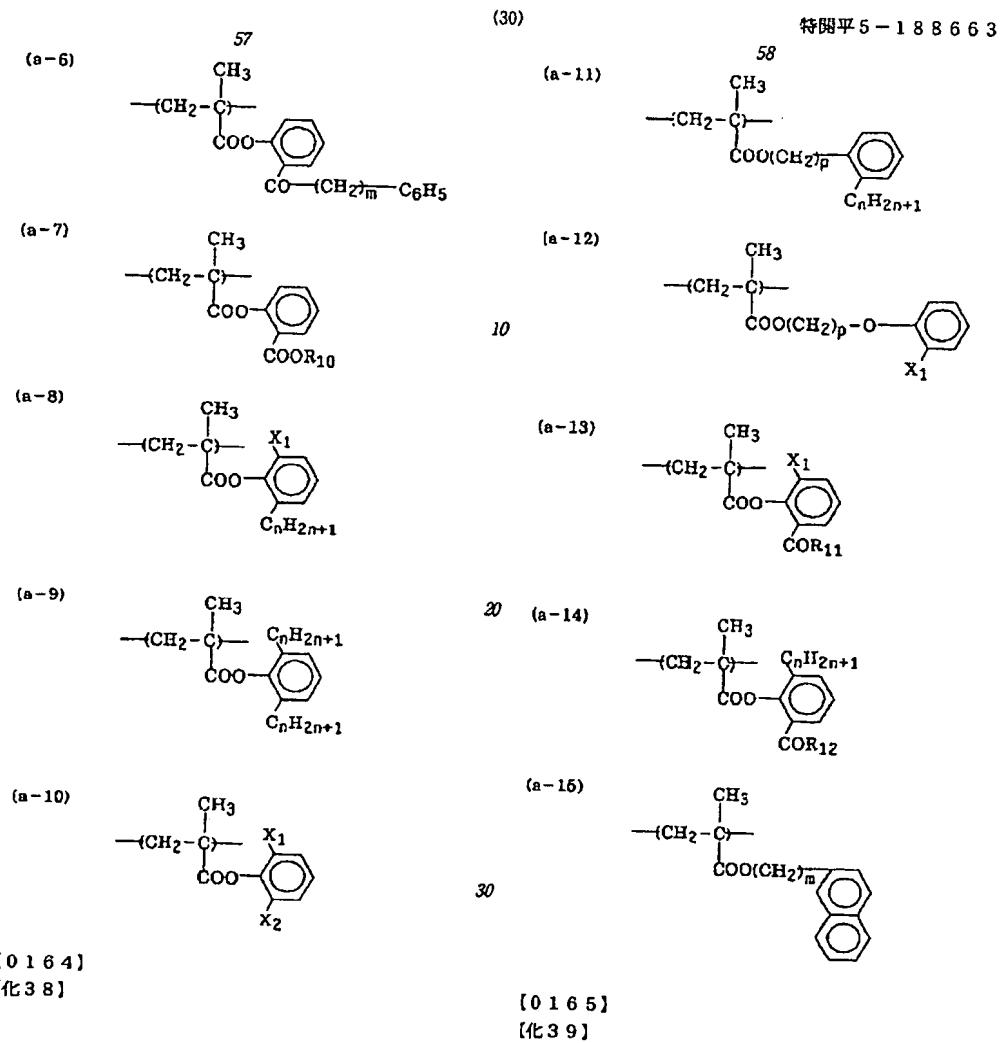
【0162】

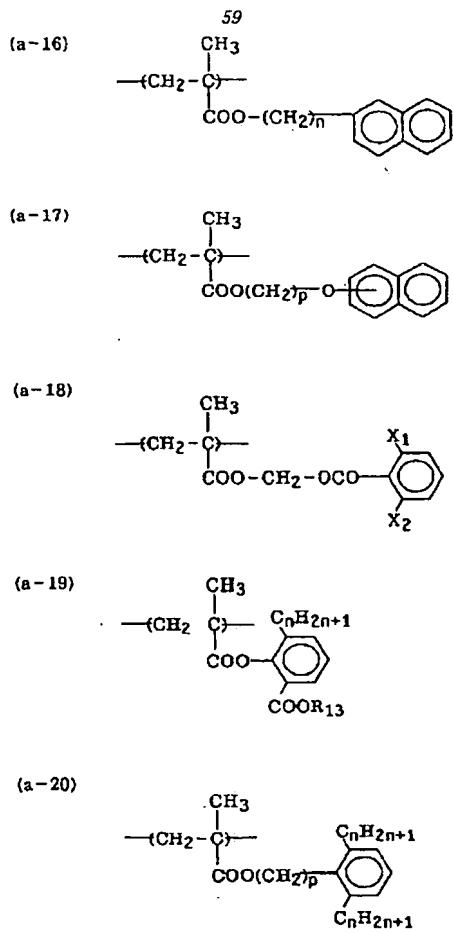
【化36】



【0163】

【化37】





【0166】次に低分子量の樹脂〔A〕の特性の極性基含有成分における極性基について説明する。該極性基は、 $-PO_3(H_2O)_2$ 、 $-SO_3(H_2O)_2$ 、 $-COOH$ 、 $-P(=O)(OH)R_{61}$ 、環状酸無水物含有基から少なくとも1種選ばれるものであることが好ましい。

【0167】 $-P(=O)(OH)R_{61}$ 基とは、上記 R_{61} が炭化水素基又は $-OR_{62}$ 基(R_{62} は炭化水素基を表す)を表し、具体的には R_{61} は炭素数1~22の脂肪族基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、3-エトキシプロピル基、アリル基、クロトニル基、ブチニル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニチル基、3-フェニルプロピル基、メチルベンジル基、クロロベンジル基、フロロベンジル基、メトキシベンジル基等)、又は置換されていてもよいアリール基(例えばフェニル基、トリル基、エチルフェニル基、ブ

ロビルフェニル基、クロロフェニル基、フロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ジクロロフェニル基、メトキシフェニル基、シアノフェニル基、アセトアミドフェニル基、アセチルフェニル基、ブトキシフェニル基等)等であり、 R_{61} は R_{62} と同一の内容である。

【0168】また、環状酸無水物含有基とは、少なくとも1つの環状酸無水物を含有する基であり、含有される環状酸無水物としては、脂肪族ジカルボン酸無水物、芳香族ジカルボン酸無水物が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸無水物の例としては、コハク酸無水物環、グルタコン酸無水物環、マレイン酸無水物環、シクロベンタニ-1,2-ジカルボン酸無水物環、シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物環、2,3-ビシクロ[2.2.2]オクタジカルボン酸無水物環等が挙げられ、これらの環は、例えば塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基等が置換されていてもよい。

【0169】また、芳香族ジカルボン酸無水物の例としては、フタル酸無水物環、ナフタレンジカルボン酸無水物環、ビリジンジカルボン酸無水物環、チオフェンジカルボン酸無水物環等が挙げられ、これらの環は、例えば塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基(アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等)等が置換されていてもよい。

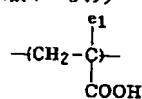
【0170】樹脂〔A〕の極性基を含有する共重合成分は、例えば一般式(I) (一般式(Ia), (Ib)も含む)で示される繰り返し単位に相当する単量体と共重合し得る該極性基を含有するビニル系化合物であればいざれでもよく、例えば、高分子学会編「高分子データ・ハンドブック〔基礎編〕」培風館(1986年刊)等に記載されている。具体的には、アクリル酸、 α 及び β 又は β 置換アクリル酸(例えば α -アセトキシ体、 α -アセトキシメチル体、 α -(2-アミノ)メチル体、 α -クロロ体、 α -ブロモ体、 α -フロロ体、 α -トリブチルシリル体、 α -シアノ体、 β -クロロ体、 β -ブロモ体、 α -クロロ- β -メトキシ体、 α 、 β -ジクロロ体等)、メタクリル酸、イタコン酸、イタコン酸半エステル類、イタコン酸半アミド類、クロトン酸、2-アルケニルカルボン酸類(例えば2-ベンテン酸、2-メチル-2-ヘキセン酸、2-オクテン酸、4-メチル-2-ヘキセン酸、4-エチル-2-オクテン酸等)、マレイン酸、マレイン酸半エステル類、マレイン酸半アミド類、ビニルベンゼンカルボン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、ジカルボン酸類のビニル基又はアリル基の半エステル誘導体、及びこれらのカルボン又はスルホン酸のエステル誘導体、アミド誘

61

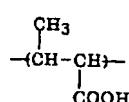
導体の置換基中に該極性基を含有する化合物等が挙げられる。

〔0171〕以下に極性基含有の共重合成分について例示する。ここで、e₁はH又はCH₃を示し、e₂はH、CH₃又はCH₂COOCH₃を示し、R₁は炭素数1～4のアルキル基を示し、R₂は炭素数1～6のア

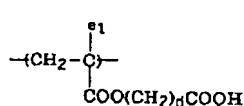
(b-1)



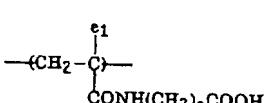
(b-2)



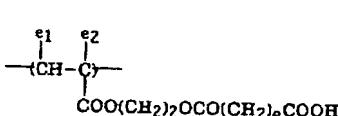
(b-3)



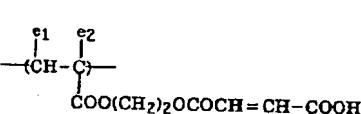
(b-4)



(b-5)



(b-6)



〔0173〕

〔化41〕

62

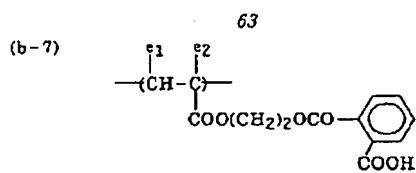
ルキル基、ベンジル基又はフェニル基を示し、cは1～3の整数を示し、dは2～11の整数を示し、eは1～11の整数を示し、fは2～4の整数を示し、gは2～10の整数を示す。

〔0172〕

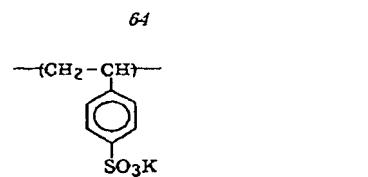
〔化40〕

(33)

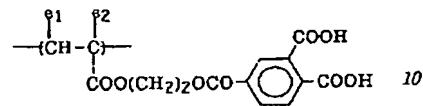
特開平5-188663



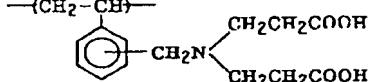
(b-12)



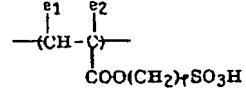
(b-8)



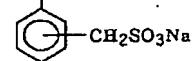
(b-13)



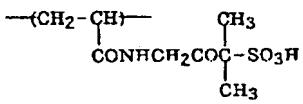
(b-9)



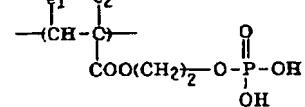
(b-14)



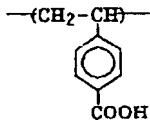
(b-10)



(b-15)



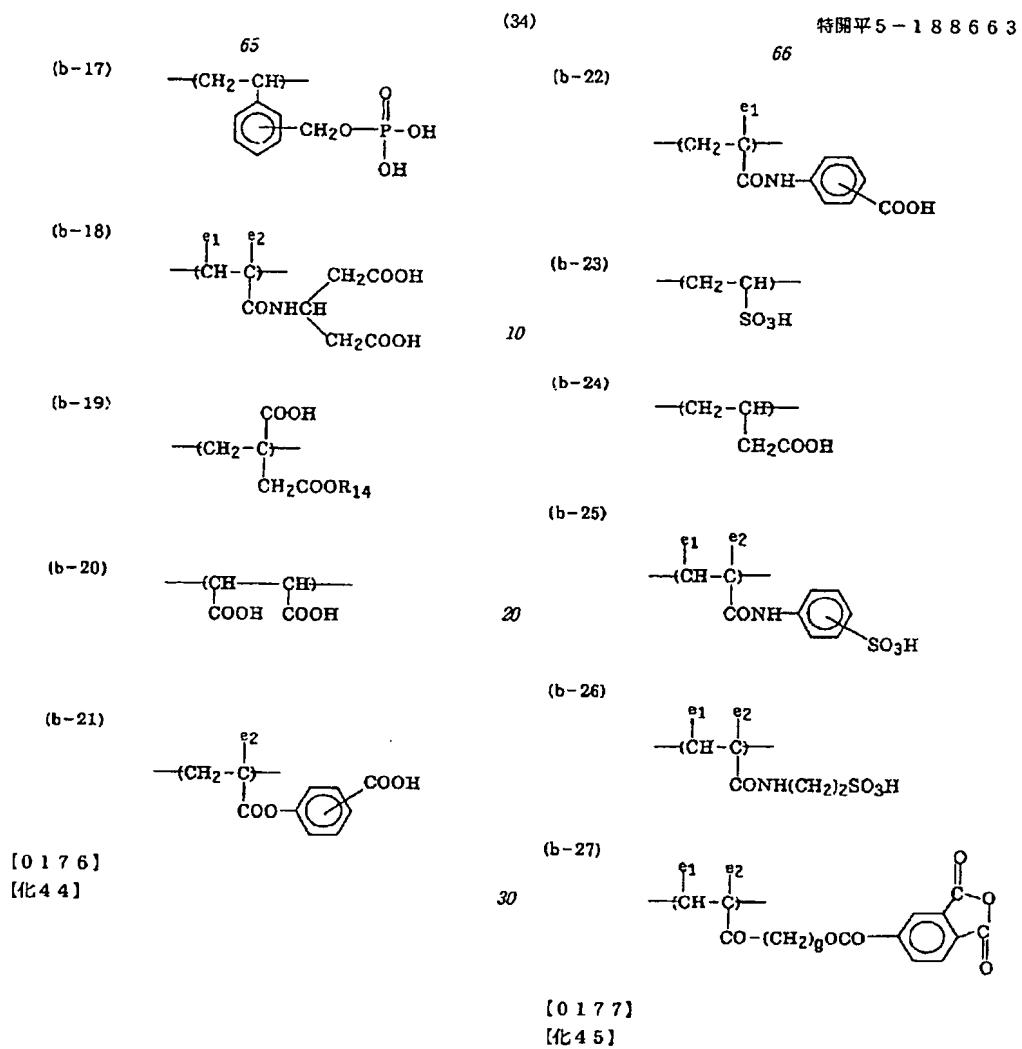
(b-11)

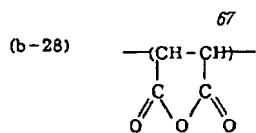
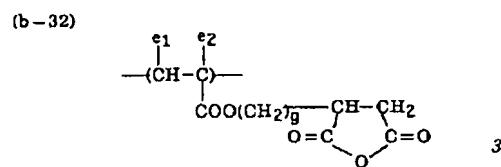
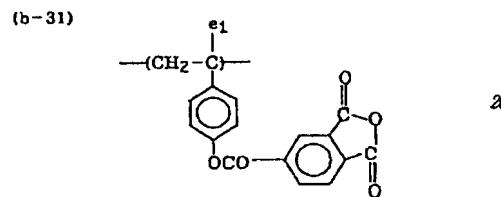
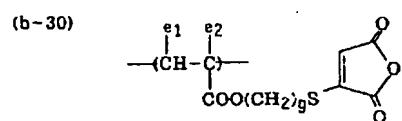
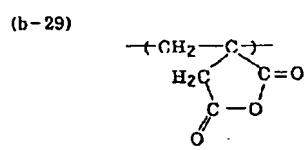


30 [0175]

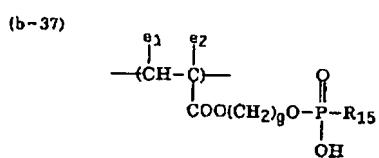
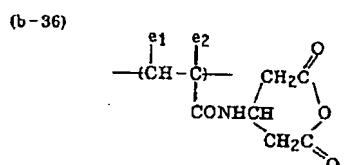
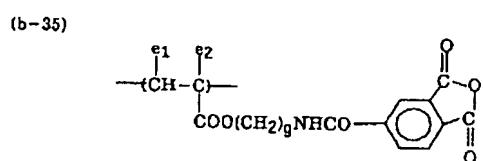
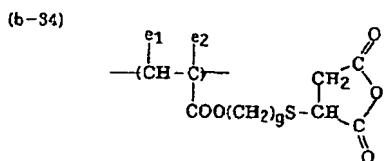
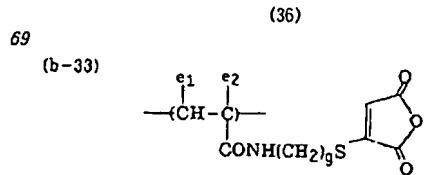
[化43]

[0174]
[化42]



[0178]
[化46]

特開平5-188663



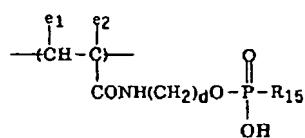
〔0179〕
〔化47〕

(37)

72

(b-38)

71

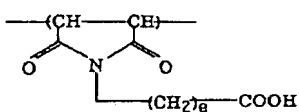


[0180]

[化48]

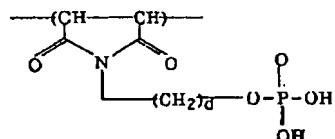
(b-39)

10



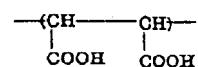
(b-40)

20

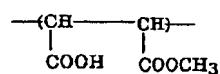


(b-41)

20



(b-42)

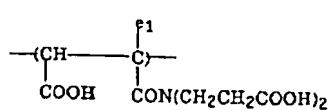


特開平5-188663

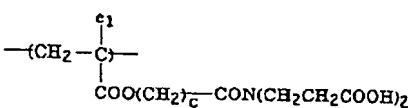
73
(b-43)

(38)

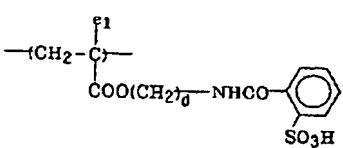
74



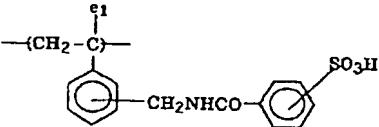
(b-44)



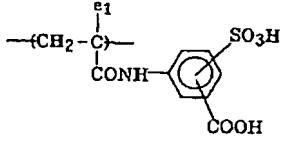
(b-45)



(b-46)

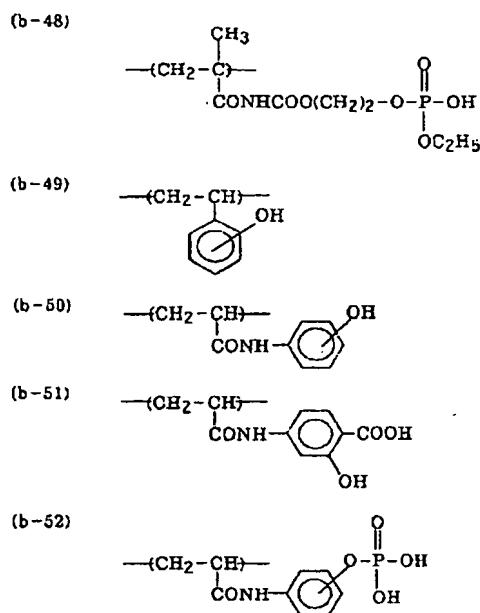


(b-47)



【0181】

【化49】



【0182】更に、本発明の低分子量樹脂〔A〕(〔A'〕を含む)は、前記した一般式(I)、(Ia)及び/又は(Ib)の単量体及び該極性基を含有した単量体とともに、これら以外の他の単量体を共重合成分として含有してもよい。このような他の共重合成分としては、例えば一般式(I)で説明した以外の置換基を含有するメタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類に加え、 α -オレフィン類、カルボン酸ビニル又はアクリル酸エステル類(例えばカルボン酸として、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、安息香酸、ナフタレンカルボン酸等)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルエーテル類、イタコン酸エステル類(例えばジメチルエステル、ジエチルエステル等)、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ステレン類(例えばスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ヒドロキシスチレン、N, N-ジメチルアミノメチルスチレン、メトキシカルボニルスチレン、メタヌスルホニルオキシスチレン、ビニルナフタレン等)、ビニルスルホン含有化合物、ビニルケトン含有化合物、複素環ビニル類(例えばビニルビロリドン、ビニルビリジン、ビニルイミダゾール、ビニルチオフェン、ビニルイミダゾリン、ビニルピラゾール、ビニルジオキサン、ビニルキノリン、ビニルテトラゾール、ビニルオキサジン等)等が挙げられる。これら他の単量体は樹脂〔A〕中30重量%を越えないことが望ましい。

【0183】樹脂〔A〕は、重均分子量が 1×10^3 ~ 2×10^4 の低分子量のランダム共重合体であるが、これらの重合方法は、従来公知の方法において、重

合条件を選択することでラジカル重合、イオン重合等の方法で容易に合成することができる。重合する単量体、重合溶媒反応設定温度等からラジカル重合反応が、精製、装置反応方法等から有利で好ましい。

【0184】具体的には、重合開始剤として、通常知られているアソビス系開始剤、過酸化物等が挙げられる。特に低分子量を合成する特徴としては、該開始剤の使用量の増量、あるいは重合設定温度を高くするといった公知の方法を適用すればよい。具体的には、開始剤使用量としては全単量体量に対して、0.1~20重量部の範囲で又重合設定温度は30°C~200°Cの範囲で行なう。

【0185】更には、連鎖移動剤を併用する方法も知られている。例えばメルカブト化合物、ハロゲン化化合物等を全単量体量に対して0.01~10重量部の範囲で用いることで所望の重均分子量に調整することができる。以上の如き低分子量の樹脂〔A〕(〔A'〕も含む)は、前記した光導電用の公知の樹脂と併用することが好ましい。低分子量の樹脂と他の樹脂との使用割合は5~50/95~50(重量比)が好ましい。

【0186】併用する他の樹脂としては、重均分子量 3×10^3 ~ 1×10^4 、好ましくは 5×10^3 ~ 5×10^4 の中~高分子量である。また、併用する樹脂のガラス転移点は-10°C~120°C、好ましくは0°C~90°Cである。例えば、代表的なものは塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-メタクリレート共重合体、メタクリレート共重合体、アクリレート共重合体、酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、アルキド樹脂、シリコーン樹

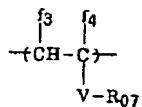
脂、エポキシ樹脂、エポキシエステル樹脂、ポリエスチル樹脂等である。

〔0187〕具体的には、柴田隆治・石渡次郎「高分子」第17巻、第278頁(1968年)、宮本晴視・武井英彦「イメージング」1973年(No. 8)、第9頁、中村孝一編「絶縁材料用パインダーの実際技術」第10章、C. H. C. 出版(1985年刊)、D. D. Tatt, S. C. Heidecker, Tapp 1, 49 (No. 10), 439 (1966)、E. S. Baltazzi, R. G. Blanclotte et al. Photo. Sci. Eng. 16 (No. 5), 354 (1972)、グエン・チャン・ケー、清水 勇、井上英一、電子写真学会誌18 (No. 2), 28 (1980)、特公昭50-31011、特開昭53-54027、同54-20735、同57-202544、同58-68046各号公報等に開示の材料が挙げられる。更に併用する好ましい樹脂である中～高分子量の樹脂として、前記した物性を満たし、好ましくは下記一般式(III)で示される繰り返し単位の重合体成分を30%重量部以上含有する重合体が挙げられる。

〔0188〕

〔化50〕

一般式(III)



〔0189〕(式(III)中、Vは、-COO-、-OCO-、-(CH₂)₂、-OCO-、-(CH₂)₂、-COO-、-O-または-SO₂-を表す。但し_qは1～4の整数を表す) 30

一般式(III)において、f₃及びf₄は、水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子)、シアノ基又は炭素数1～4のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)を表す。R₀₇は、炭素数1～18の置換されていてもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基等)、炭素数2～18の置換されていてもよいアルケニル基(例えばビニル基、アリル基、イソブロベニル基、ブチニル基、ヘキセニル基、ヘブチニル基、オクテニル基等)、炭素数7～12の置換されていてもよいアラルキル基(例えばベンジル基、フェニチル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、メトキシベンジル基、エトキシベンジル基、メチルベンジル基等)、炭素数5～8 40 50

の置換されていてもよいシクロアルキル基(例えばシクロヘキサメチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等)、置換されていてもよいアリール基(例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フロロフェニル基、ジフロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロフェニル基、シクロロフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、シアノフェニル基、ニトロフェニル基等)が挙げられる。

〔0190〕一般式(III)で示される重合体成分を含有する中～高分子量の結着樹脂〔B〕としては、例えば式(III)で示される重合体成分含有のランダム共重合体の樹脂(特開昭63-49817、同63-220149、同63-220148各号公報等)、該ランダム共重合体と架橋性樹脂との併用樹脂(特開平1-211766、同1-102573各号公報)、式(III)で示される重合体成分を含有し予め部分架橋されている共重合体(特開平2-34860、同2-40660各号公報)、特定の繰り返し単位の重合体成分からなる一官能性マクロモノマーと式(III)で示される成分に相当する单量体との重合によるグラフト型ブロック共重合体(特開平2-53064、同2-56558、同3-29954、同3-77954、同3-92861、同3-53257各号公報)等が挙げられる。

〔0191〕本発明において用いられる光導電性化合物は無機化合物あるいは有機化合物のいずれでもよい。本発明の光導電性化合物として用いられる無機化合物としては、例えば酸化亜鉛、酸化チタン、磁化亜鉛、硫化カドミウム、セレン、セレン-テルル、磁化鉛等從来公知の無機光導電性化合物が挙げられ、公害性の観点から、酸化亜鉛、酸化チタンが好ましい。

〔0192〕光導電性化合物として、酸化亜鉛、酸化チタン等の無機光導電性化合物を用いる場合は、無機光導電性化合物100重量部に対して上記した結着樹脂を10～100重量部なる割合、好ましくは15～40重量部なる割合で使用する。一方、有機化合物としては、從来公知の化合物のいずれでもよく、具体的に電子写真式平版印刷用原版としては次の二種が從来公知の例として知られている。第一は、特公昭37-17162、同62-51462、特開昭52-2437、54-19803、同56-107246、同57-161863各号公報などに記載のような、有機光導電性化合物、増感染料、結合樹脂を主体とする光導電層を有するものであり、第二は、特開昭56-146145、同60-17751、同60-17752、同60-17760、同60-254142、同62-54266各号公報などに記載のような電荷発生剤、電荷輸送剤、結合樹脂を主体とする光導電層を有するものである。第二の例の特別な場合として特開昭60-230147、同60-23

0148、同60-238853各号公報などに記載のような電荷発生剤と電荷輸送剤とをそれぞれ別の層に含有した二層構成の光導電層も知られている。本発明の電子写真式平版印刷用原版は上記の二種の光導電層のいずれの形態をとってもよい。第二の例の場合には、本発明でいう有機光導電性化合物が電荷輸送剤としての機能をはたす。

【0193】本発明における有機光導電性化合物としては、(a) 米国特許第3112197号明細書等に記載のトリアゾール誘導体、(b) 米国特許第3189447号明細書等に記載のオキサジアゾール誘導体、(c) 特公昭37-16096号公報に記載のイミダゾール誘導体、(d) 米国特許第3615402、同3820989、同3542544各号明細書、特公昭45-555、同51-10983各号公報、特開昭51-93224、同55-108667、同55-156953、同56-36656各号公報等に記載のポリアリールアルカン誘導体、(e) 米国特許第3180729、同4278746各号明細書、特開昭55-88064、同55-88065、同49-105537、同55-51086、同56-80051、同56-88141、同57-45545、同54-112637、同55-74546各号公報等に記載のビラゾリン誘導体及びビラゾロン誘導体、(f) 米国特許第3615404号明細書、特公昭51-10105、同46-3712、同47-28336各号公報、特開昭54-83435、同54-110836、同54-119925各号公報等に記載のフェニレンジアミン誘導体、(g) 米国特許第3567450、同3180703、同3240597、同3658520、同4232103、同4175961、同4012376各号明細書、特公昭49-35702号公報、西獨国特許(DAS)第11110518号明細書、特公昭39-27577、特開昭55-144250、同56-119132、同56-22437各号公報などに記載されているアリールアミン誘導体、(h) 米国特許第3526501号明細書等に記載のアミノ置換カルコン誘導体、(i) 米国特許第3542546号明細書などに記載のN,N-ビカルバジル誘導体、(j) 米国特許第3257203号明細書などに記載のオキサゾール誘導体、(k) 特開昭56-46234号公報等に記載のスチリルアントラセン誘導体、(l) 特開昭54-110837号公報等に記載のフルオレノン誘導体、(m) 米国特許第3717462号明細書、特開昭54-59143号公報(米国特許第4150987号明細書に対応)、特開昭55-52063、同55-52064、同55-46760、同55-85495、同57-11350、同57-148749、同57-104144各号公報等に記載されているヒドロゾン誘導体、(n) 米国特許第4017948、同4047949、同4265990、同4273

846、同4299897、同4306008各号明細書などに記載のベンジン誘導体、(o) 特開昭58-190953、同59-95540、同59-97148、同59-195658、同62-36674各号公報などに記載されているスチルベン誘導体、(p) 特公昭34-10966号公報記載のポリビニルカルバゾール及びその誘導体、(q) 特公昭43-18674、同43-19192各号公報記載のポリビニルビレン、ポリビニルアントラセン、ポリ-2-ビニル-4-(4'ジメチルアミノフェニル)-5-フェニルオキサゾール、ポリ-3-ビニル-Nエチルカルバゾール等のビニル化合物、(r) 特公昭43-19193号公報記載のポリアセナフチレン、ポリインデン、アセナフチレンとステレンの共重合体等の重合体、(s) 特公昭56-13940号公報などに記載のビレン-ホルムアルデヒド樹脂、プロムビレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂等の縮合樹脂、(t) 特開昭56-90833、同56-161550各号公報に記載の各種のトリフェニルメタンポリマー、などがある。

【0194】なお本発明において、有機光導電性化合物は、(a)～(t)に挙げられた化合物に限定されず、これまで公知の全ての有機光導電性化合物を用いることができる。これらの有機光導電性化合物は場合により2種類以上併用することが可能である。

【0195】第一の例の光導電層に含有される増感色素としては、電子写真感光体に使用される従来公知の増感色素が使用可能である。これらは、「電子写真」129、(1973)、「有機合成化学」24(11)、1010、(1966)等に記載されている。例えば、米国特許第31-41770、同4283475各号明細書、特開昭48-25658号公報、特開昭62-71965号公報等に記載のビリウム系染料、Applied Optics Supplement 3 50(1969)、特開昭50-39548号公報等に記載のトリアリールメタン系染料、米国特許第3597196号明細書等に記載のシアニン系染料、特開昭60-163047、同59-164588、同60-252517各号公報等に記載のスチリル系染料などが有利に使用される。

【0196】第二の例の光導電層に含有される電荷発生剤としては、電子写真感光体において従来公知の有機及び無機の各種の電荷発生剤が使用できる。例えば、セレン、セレン-テルル、硫化カドミウム、酸化亜鉛、及び以下(1)～(9)に示す有機顔料を使用することができる。

(1) 米国特許第4436800、同4439506各号明細書、特開昭47-37543、同58-123511、同58-192042、同58-219263、同59-78356、同60-179746、同61-

148453、同61-238063各号公報、特公昭60-5941、同60-45664各号公報等に記載されたモノアゾ、ビスアゾ、トリスアゾ顔料などのアゾ顔料、(2)米国特許第3397086、同4666802各号明細書、特開昭51-90827、同52-55643各号公報等に記載の無金属あるいは金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料、(3)米国特許第371881号明細書、特開昭47-30330号公報等に記載のペリレン系顔料。

【0197】(4)英国特許第2237680号明細書、特開昭47-30331号公報等に記載のインジゴ、チオインジゴ誘導体、(5)英国特許第2237679号明細書、特開昭47-30332号公報等に記載のキナクリンドン系顔料

(6)英国特許第2237678号明細書、特開昭59-184348、同62-28738、同47-18544各号公報等に記載の多環キノン系顔料、(7)特開昭47-30331、同47-18543各号公報等に記載のビスベンズイミダゾール系顔料、(8)米国特許第4396610、同4644082各号明細書等に記載のスクアリウム塩系顔料、(9)特開昭59-53850、同61-212542各号公報等に記載のアズレンニウム塩系顔料、などである。これらは単独もしくは2種以上を併用して用いることができる。

【0198】また、有機光導電性化合物と結合樹脂の混合比は、有機光導電性化合物と結合樹脂との相溶性によって有機光導電性化合物の含有率の上限が決まり、これを上回る量を添加すると有機光導電性化合物の結晶化が起こり好ましくない。有機光導電性化合物の含有量が少ないほど電子写真感度は低下するので、有機光導電性化合物の結晶化が起こらない範囲で、できるだけ多くの有機光導電性化合物を含有させるのが好ましい。有機光導電性化合物の含有率としては、結合樹脂100重量部に対し、有機光導電性化合物5~120重量部、好ましくは、有機光導電性化合物10~100重量部である。また、有機光導電性化合物は、単独あるいは2種以上混合して使用してよい。

【0199】本発明の平版印刷用原版は、光導電性化合物100重量部に対して上記した結合樹脂を10~100重量部なる割合、好ましくは15~50重量部なる割合で使用する。本発明では、可視光の露光又は半導体レーザー光の露光等光源の種類によって必要に応じて各種の色素を分光増感剤として併用することができる。例えば、宮本晴視、武井秀彦:イメージング1973(No.8)第12頁、C. J. Young等:RCA Review 15, 469頁(1954年)、清田航平等:電気通信学会論文誌, J63-C (No. 2), 97頁(1980年)、原崎勇次等、工業化学雑誌, 66, 78及び188頁(1963年)、谷忠昭、日本写真学会誌 35, 208頁(1972年)等の紹説引例

のカーボニウム系色素、ジフェニルメタン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、フタレン系色素、ポリメチレン系色素(例えば、オキソノール色素、メロシアニン色素、シアニン色素、ロダシアニン色素、スチリル色素等)、フタロシアニン色素(金属を含有してもよい)等が挙げられる。

【0200】更に具体的には、カーボニウム系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、フタレン系色素を中心に用いたものとしては、特公昭51-452、特開昭50-90334、同50-114227、同53-39130、同53-82353各号公報、米国特許第3052540、同第4054450各号明細書、特開昭57-16456号公報等に記載のものが挙げられる。

【0201】オキソノール色素、メロシアニン色素、シアニン色素、ロダシアニン色素等のポリメチレン系色素としては、F. M. Harhammer 「The Cyanine Dyes and Related Compounds」等に記載の色素類が使用可能であり、更に具体的には、米国特許第3047384、同3110591、同3121008、同3125447、同3128179、同3132942、同3622317各号明細書、英國特許第1226892、同1309274、同1405898各号明細書、特公昭48-7814、同55-18892各号公報等に記載の色素が挙げられる。

【0202】更に、700nm以上の長波長の近赤外～赤外光域を分光増感するポリメチレン系色素として、特開昭47-840、同47-44180、特公昭51-41061、同49-5034、同49-45122、同5307-46245、同56-35141、同57-157254、同61-26044、同61-27551各号公報、米国特許第3619154、同4175956各号明細書、「Research Disclosure」1982年、216、第117~118頁等に記載のものが挙げられる。

【0203】本発明の感光体は、種々の増感色素を併用させてもその性能が増感色素により変動しにくい点において優れている。更には、必要に応じて、従来知られている種々の電子写真感光体用添加剤を併用することができる。これらの添加剤としては、電子写真感度を改良するための化学増感剤、皮膜性を改良するための各種の可塑剤、界面活性剤などが含まれる。

【0204】化学増感剤としては、例えばハロゲン、ベンゾキノン、クロラニル、フルオラニル、プロマニル、ジニトロベンゼン、アントラキノン、2, 5-ジクロロベンゾキノン、ニトロフェノール、無水テトラクロルタル酸、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノベンゾキノン、ジニトロフルオレノン、トリニトロフルオレノン、テトラシアノエチレン等の電子吸引性化合物、小門宏等「最近の光導電材料と感光体の開発・実用化」第4

章～第6章：日本科学情報（株）出版部（1986年）の総説引例のポリアリールアルカン化合物、ヒンダートフェノール化合物、p-フェニレンジアミン化合物等が挙げられる。また、特開昭58-65439、同58-102239、同58-129439、同62-71965各号公報等に記載の化合物等も挙げることができる。

【0205】可塑剤としては、例えばジメチルタレート、ジブチルタレート、ジオクチルタレート、トリフェニルタレート、トリフェニルfosfate、ジイソブチルアジベート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ラウリン酸ブチル、メチルタリールエチルグリコレート、ジメチルグリコールタレートなどを光導電層の可撓性を向上するために添加できる。これらの可塑剤は光導電層の静電特性を劣化させない範囲で含有させることができる。

【0206】これら各種添加剤の添加量は、特に限定的ではないが、通常光導電体100重量部に対して0.01～2.0重量部である。光導電層の厚さは1～10μ、特には10～50μが好適である。また、電荷発生層と電荷輸送層の積層型感光体の電荷発生層として光導電層を使用する場合は、電荷発生層の厚さは0.01～1μ、特には0.05～0.5μが好適である。

【0207】本発明による光導電層は、従来公知の支持体上に設けることができる。一般に云つて電子写真感光層の支持体は、導電性であることが好ましく、導電性支持体としては、従来と全く同様、例えば金属、紙、プラスチックシート等の基体に低抵抗性物質を含浸させるなどして導電処理したもの、基体の裏面（感光層を設ける面と反対面）に導電性を付与し、更にはカール防止を図る等の目的で少なくとも1層以上をコートしたもの、前記支持体の表面に耐水性接着層を設けたもの、前記支持体の表面層に必要に応じて少なくとも1層以上のブレコート層を設けたもの、A1等を蒸着した基体導電化プラスチックを紙にラミネートしたもの等が使用できる。

【0208】具体的に、導電性基体あるいは導電化材料の例として、坂本幸男、電子写真、14、（No.1）、2～11頁（1975年刊）、森賀弘之、「入門特殊紙の化学」高分子刊行会（1975年刊）、M. F. Hoover, J. Macromol. Sci. C hem. A-4 (6), 1327～1417頁（1970年刊）等に記載されているもの等を用いる。

【0209】本発明の親水化可能な表面層の厚さは10μm以下であり特にカールソングロセス用としては0.1～5μmであることが好ましい。5μmより厚いと、平版印刷用原版の電子写真用感光体としての感度の低下や残留電位が高くなるといった不都合が生じ得る。実際に本発明の感光体（印刷用原版）を作るには、一般的に、まず常法に従つて導電性支持体上に電子写真感光層（光導電層）を形成する。次いで、この層の上に、本発

明の樹脂粒子、結合樹脂更には必要により前記した添加剤等を、沸点が200℃以下の揮発性炭化水素溶剤に溶解又は分散し、これを塗布・乾燥することによって表面層を形成して製造することができる。

【0210】用いる有機溶剤としては、具体的には特にジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロプロパンまたはトリクロロエタンなどの如き、炭素数1～3のハロゲン化炭化水素が好ましい。その他クロロベンゼン、トルエン、キシレンまたはベンゼンなどの如き芳香族炭化水素、アセトンまたは2-ブタノン等の如きケトン類、テトラヒドロフラン等の如きエーテル及びメチレンクロリドなど、塗布用組成物に用いられる各種の溶剤及び上記溶剤の混合物も使用可能である。

【0211】以上の如くして得られた本発明の平版印刷用原版を用いた印刷版の作成は、公知の方法が適用でき、上記した構成からなる電子写真用原版に常法により複写画像を形成後、非画像部を不感脂化処理することで作成される。即ち、暗所で実質的に一様に帶電し、画像露光により静電潜像を形成する。露光方法としては、半導体レーザー、He-Neレーザー等による走査露光あるいはキセノンランプ、タイグステンランプ、蛍光灯等を光源として反射画像露光、透明陽画フィルムを通した密着露光などが挙げられる。次に上記静電潜像トナーによって現像する。現像法としては従来公知の方法、例えばカスケード現像、磁器ブラシ現像、パウダークラウド現像、液体現像などの各種の方法を用いることができる。中でも液体現像は微細な画像を形成することが可能であり、印刷版を作成するために好適である。形成されたトナー画像は公知の定着法、例えば加熱定着、圧力定着、溶剤定着等により定着することができる。このようにして形成されたトナー画像を有する平版印刷用原版について、次に非画像部を不感脂化処理することで印刷版が作成される。

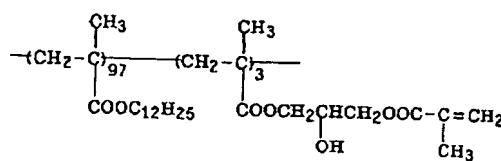
【0212】本発明に供される不感脂化処理は、本発明の樹脂粒子を、処理液を通すことで加水分解する方法、レドックス反応で分解する方法あるいは光照射処理して分解する方法等によりカルボキシル基を生成する方法が挙げられる。樹脂粒子の不感脂化方法の具体的方法としては、即ち、保護されたカルボキシル基を分解する方法としては、保護されたカルボキシル基の分解反応性により任意に選択される。その1つとしてpH1～6の酸性条件、pH8～12のアルカリ性条件の水溶液で加水分解する方法が挙げられる。これらのpHの調整は、公知の化合物によって、容易に調整することができる。あるいは、還元性又は酸化性の水溶性化合物によるレドックス反応による方法也可能であり、これらの化合物としては公知の化合物を用いることができれば包水ヒドラジン、亜鉛酸塩、リボ酸、ハイドロキノン類、ギ酸、チオ硫酸塩、過酸化水素、過硫酸塩、キノン類等が挙げられ

る。該処理液は、反応促進あるいは処理液の保存安定性を改良するために他の化合物を含有してもよい。例えば水に可溶性の有機溶媒を水100重量部中に1~50重量部含有してもよい。このような水に可溶性の有機溶媒としては、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、プロパルギルアルコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等)、エーテル類(ジオキサン、トリオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロビラン等)、アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等)、エステル類(酢酸メチル、酢酸エチル、辛酸エチル等)等が挙げられ、これらは単独又は2種以上を混合して用いてよい。

【0213】また、界面活性剤を水100重量部中に0.1~20重量部含有してもよい。界面活性剤としては、従来公知のアニオン性、カチオン性あるいはノニオン性の各界面活性剤が挙げられる。例えば、堀口博「新界面活性剤」三共出版(株)、(1975年刊)、小田良平、寺村一広「界面活性剤の合成とその応用」書店(1980年刊)等に記載される化合物を用いることができる。本発明の範囲は、上記した具体的な化合物例に限定されるものではない。処理の条件は、温度15°C~60°Cで浸漬時間は10秒~5分間が好ましい。

【0214】更には、特定の官能基を光照射で分解する方法としては、製版におけるトナー画像を得た後のいずれかの間で「化学的活性光線」で光照射する行程を入れる様にすればよい。即ち、電子写真現像後、トナー画像の定着時に定着を兼ねて光照射を行ってよいし、或い*

【M-1】



【0218】分散安定用樹脂(一官能性重合体[M])の製造例2:【M-2】

2-エチルヘキシルメタクリレート100g、トルエン150g及びイソプロパノール50gの混合溶液を、空素気流下攪拌しながら温度75°Cに加温した。2, 2'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)(略称A. C. V.)を2g加え4時間反応し、更にA. C. V. 0.8gを加えて4時間反応した。冷却後、メタノール2リットル中に再沈し、やや褐色気味の油状物を補集後、乾燥した。

【0219】得られた油状物50g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート6g、テトラヒドロフラン150gの混合物を溶解し、これにジシクロヘキシカルボンジ

*は従来公知の他の定着法、例えば加熱定着、圧力定着、溶剤定着などにより定着した後、光照射を行うものである。本発明に用いられる「化学的活性光線」としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、γ線、α線などいずれでもよいが、好ましくは紫外線が挙げられる。より好ましくは波長310nmから波長500nmの範囲での光線を発しうるものが好ましく、一般には高圧あるいは超高压の水銀ランプ等が用いられる。光照射の処理は通常5cm~50cmの距離から10秒~10秒間の照射で充分に行うことができる。

【0215】

【実施例】以下に本発明の実施例を例示するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。樹脂粒子用の分散安定用樹脂(一官能性重合体[M])及び樹脂粒子の製造例を具体的に例示する。

【0216】分散安定用樹脂(一官能性重合体[M])の製造例1:【M-1】

20 ドデシルメタクリレート97g、グリシジルメタクリレート3g及びトルエン200gの混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら、温度75°Cに加温した。2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(略称A. I. B. N.)1.0gを加え4時間攪拌し、更にA. I. B. N. 0.5gを加え4時間攪拌した。次に、この反応混合物にメタアクリル酸5g、N, N-ジメチルドデシルアミン1.0g、t-ブチルハイドロキノン0.5gを加え、温度110°Cにて、8時間攪拌した。冷却後、メタノール2リットル中に再沈し、やや褐色気味の油状物を補集後、乾燥した。収量73gで重量平均分子量3.6×10⁴であった。

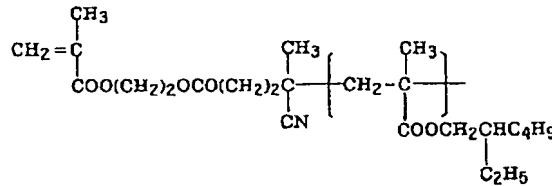
【0217】

【化51】

40 イミド(D. C. C.)8g、4-(N, N-ジメチルアミノ)ビリジン0.2g及び塩化メチレン20gの混合溶液を温度25~30°Cで滴下し、更にそのまま4時間攪拌した。次にこの反応混合物に辛酸5gを加え1時間攪拌した。析出した不溶物を濾別した後、濾液をメタノール1リットル中に再沈し油状物を補集した。更に、この油状物をテトラヒドロフラン200gに溶解し、不溶物を濾別後再びメタノール1リットル中に再沈し、油状物を補集し乾燥した。収量32gで重量平均分子量4.2×10⁴であった。

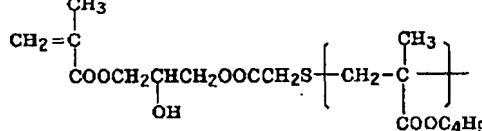
【0220】

【化52】

87
(M-2)

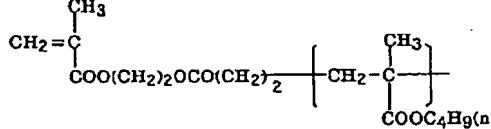
【0221】分散安定用樹脂（一官能性重合体（M））
の製造例3：〔M-3〕
ブチルメタクリレート96g、チオグリコール酸4g及びトルエン200gの混合溶液を、空素気流下攪拌しながら、温度70℃に加温した。A. I. B. N. を1.0gを加え8時間反応した。次にこの反応溶液にグリジルメタクリレート8g、N, N-ジメチルデシルア*

(M-3)



【0223】分散安定用樹脂（一官能性重合体（M））
の製造例4：〔M-4〕
n-ブチルメタクリレート100g、β-メルカブトブロピオン酸4g及びトルエン200gの混合溶液を、空素気流下攪拌しながら温度70℃に加温した。これにA. I. B. N. 1gを加え6時間反応した。この反応混合物を冷却し、温度25℃に設定した後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10g及びジカルボキシルカルボンジイミド（D. C. C.）8g、4-（N, N-ジメチルアミノ）ピリジン0.2g及び塩化メチレン2※

(M-4)



【0225】分散安定用樹脂（一官能性重合体（M））
の製造例5～12：〔M-5〕～〔M-12〕
製造例4において、n-ブチルメタクリレート100gの代わりに下記表-2に相当する単量体群に代えた他は、製造例1と同様にして各樹脂を製造した。各樹脂の

88

*ミン1.0g及びn-ブチルハイドロキノン0.5gを10加え、温度100℃にて、12時間攪拌した。冷却後この反応溶液をメタノール2リットル中に再沈し、油状物を82g得た。重量平均分子量は8×10³であった。

【0222】

【化53】

※0gの混合溶液を温度25～30℃で滴下し、更にそのまま4時間攪拌した。次にこの反応混合物に半酸5gを加え1時間攪拌した。析出した不溶物を濾別した後、濁液をメタノール1リットル中に再沈し油状物を濾集した。更に、この油状物をテトラヒドロフラン200gに溶解し、不溶物を濾別後再びメタノール2リットル中に再沈し、油状物を補集し乾燥した。収量68gで重量平均分子量6.6×10³であった。

【0224】

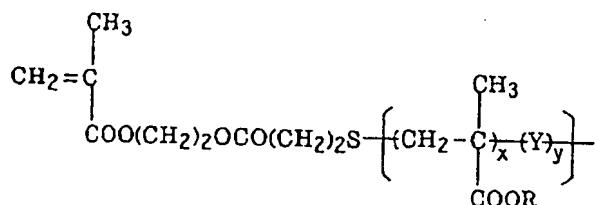
【化54】

重量平均分子量は5.5×10³～7×10³の範囲であった。

【0226】

【表2】

表-2



分散安定用樹脂の製造例	分散安定用樹脂M	R	-Y-	x/y (重量比)
5	M-5	-CH ₃	-CH ₂ -CH- COOCH ₃	50/50
6	M-6	-C ₂ H ₅	-	100/0
7	M-7	-C ₃ H ₇	-	100/0
8	M-8	-C ₅ H ₁₁	-	100/0
9	M-9	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH- COOC ₂ H ₅	60/40
10	M-10	-	-CH ₂ -CH- COOC ₂ H ₅	0/100
11	M-11	-C ₁₂ H ₂₅	-	100/0
12	M-12	-C ₄ H ₉	-CH ₂ -CH- CONH ₂	95/5

【0227】分散安定用樹脂（-官能性重合体（M））
の製造例13～16：〔M-13〕～〔M-16〕

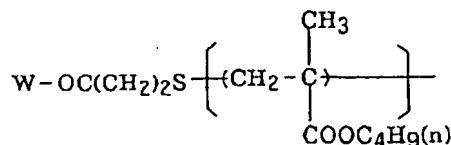
製造例4において、2-ヒドロキシメタクリレートの代
わりに表-3に相当する化合物を用いた他は製造例4と
40

同様に操作して各樹脂を製造した。各樹脂の重量平均分
子量は6×10³～7×10³の範囲であった。

【0228】

【表3】

表-3



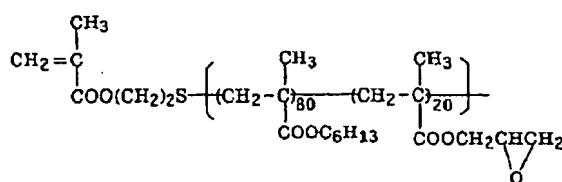
分散安定用樹脂の 製造例	分散安定 用樹脂M	W-
13	M-13	$CH_2=CH$ COO(CH ₂) ₂ O-
14	M-14	$CH_2=CH$ CH ₂ O-
15	M-15	$CH_2=CH$ CH ₂ NH-
16	M-16	CH_3 CH=CH COO(CH ₂) ₂ O-

【0229】分散安定用樹脂（一官能性重合体（M））
の製造例17：〔M-17〕

ヘキシルメタクリレート80g、グリシジルメタクリレート20g、2-メルカプトエタノール2g及びテトラヒドロフラン300gの混合溶液を、空素気流下攪拌しながら温度60℃に加温した。これに2, 2'-アゾビス(イソバレノニトリル)（略称：A. I. V. N.）0.8gを加え4時間反応し、更にA. I. V. N. 0.4gを加えて4時間反応した。この反応物を温度25℃に冷却した後、メタクリル酸4gを加え攪拌下に40〔化55〕D. C. C. 6g、4-(N, N-ジメチルアミノ)ビ*〔M-17〕

*リジン0.1g及び塩化メチレン15gの混合溶液を1時間で滴下し、そのまま更に3時間攪拌した。次に、水10gを加え、1時間攪拌し析出した不溶物を濾別後、濾液をメタノール1リットル中に再沈し油状物を捕集した。更にこの油状物をベンゼン150gに溶解し不溶物を濾別後、再びメタノール1リットル中に再沈し油状物を捕集し乾燥した。収量は5.6gで重畳平均分子量8×10³であった。

【0230】



【0231】分散安定用樹脂（一官能性重合体（M））50の製造例18～22：〔M-18〕～〔M-22〕

(48)

特開平5-188663

93

94

製造例17に示した様な反応を行なうことで下記表-4の分散安定用樹脂を各々合成した。各樹脂の重錆平均分子量は $6 \times 10^3 \sim 9 \times 10^3$ の範囲であった。

* [0232]

【表4】

*

表-4
分散安定用樹脂の化学構造

製造例	分散安定用樹脂	化学構造
18	M-18	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{NHC}(\text{O})(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\left\{(\text{CH}_2-\text{C})_{85}-\left(\text{CH}_2-\text{C}\right)_{15}\right\} \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{COOC}_8\text{H}_{17} \quad \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \\ \text{COOC}_8\text{H}_{17} \quad \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \end{array} $
19	M-19	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\left\{(\text{CH}_2-\text{C})_{90}-\left(\text{CH}_2-\text{C}\right)_{10}\right\} \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{COOC}_4\text{H}_9 \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \quad \text{COOCH}_2\text{COOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \end{array} $
20	M-20	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{S}-\left\{(\text{CH}_2-\text{C})_{85}-\left(\text{CH}_2-\text{C}\right)_{15}\right\} \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{COOC}_4\text{H}_9 \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \quad \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \end{array} $

[0233]

【表5】

表-4(つづき)

製造例	分散安定用樹脂	分散安定用樹脂の化学構造	
		21	22
		$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2 - \text{S} \left[(\text{CH}_2 - \text{CH})_{92} - (\text{CH}_2 - \text{C})_8 \right] \\ \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \quad \text{COOH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{CONHC}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2 - \text{S} \left[(\text{CH}_2 - \text{CH})_{80} - (\text{CH}_2 - \text{C})_{20} \right] \\ \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \quad \text{COOCH}_2\text{CHCH}_2\text{O} \end{array} $

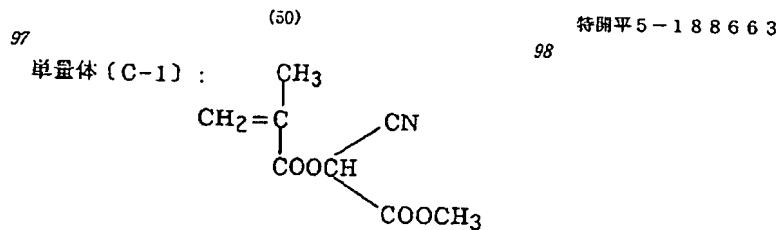
【0234】1脂粒子の製造例1：【L-1】

分散安定用樹脂【M-17】10g及びn-オクタン200gの混合溶液を窒素気流下搅拌しながら温度60℃に加温した。これに、下記単量体【C-1】47g、单量体【D-1】3g、エチレングリコールジメタクリレート10g、A. I. V. N. O. 5g及びn-オクタン210gの混合溶液を2時間で滴下し、そのまま2時

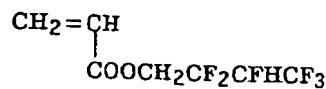
間反応した。更にA. I. V. N. O. 5gを加え2時間反応した。冷却後、200メッシュのナイロン布を通して白色分散物を得た。平均粒径0.18μmのラテックスであった。【：CAPA-500【（堀場製作所（株））製】粒径測定】

【0235】

【化56】



単量体 (D-1) :



【0236】樹脂粒子の製造例2～12：〔L-2〕～
〔L-12〕

樹脂粒子の製造例1において、樹脂〔M-17〕、単量体〔C-1〕及び単量体〔D-1〕の代わりに下記表-5の各化合物に代えた他は、製造例1と同様にして樹脂

粒子を製造した。各粒子の平均粒径は0.15～0.30 μm の範囲内であった。

【0237】

【表6】

(51)

99

一五

樹脂粒子 の製造例	樹脂 粒子	分散安定用 樹脂	单量体 [C]	单量体 [D]
2	L-2	M-17	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \\ \text{COO}-\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3 \end{array} $
3	L-3	M-18	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COO}-\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3 \end{array} $
4	L-4	M-19	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \\ \text{COO}-\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{S} \\ \\ \text{S} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9 \end{array} $
5	L-5	M-20	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOSi}(\text{C}_3\text{H}_7)_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \\ \text{CONHC}_4\text{F}_9 \end{array} $

[0238]

[表7]

101

102

表-5(つづき)

樹脂粒子 の製造例	樹脂 粒子	分散安定用 樹脂	单量体[C]	单量体(D)
6	L-6	M-22	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (C-6)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$ $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ (D-6)
7	L-7	M-18	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ COOCH_3 (C-7)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CF}_2\text{H}$ (D-7)
8	L-8	M-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ CN (C-8)	CH_3 $\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (D-8) $n=8-10$
9	L-9	M-16	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ (C-9)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2\text{NC}_8\text{F}_{17}$ CH_3 (D-9)

〔0239〕

〔表8〕

表-5(つづき)

樹脂粒子の製造例	樹脂粒子	分散安定用樹脂	单量体(C)	单量体(D)
10	L-10	M-13	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H} \end{array}$ (D-10)
11	L-11	M-5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COON}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{NC}_6\text{F}_17 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (D-11)
12	L-12	M-8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOSi}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (D-12)

【0240】樹脂粒子の製造例13～23：[L-13]～[L-23]

樹脂粒子の製造例1において、エチレングリコールジメタクリレート10gに代えて、下記表-6の多官能性化合物を用いた他は製造例1と同様にして樹脂粒子[L-

13]～[L-23]を製造した。各粒子とも重合率は9.5～9.8%で平均粒径は0.15～0.25μmであった。

【0241】

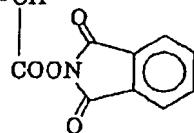
【表9】

表-6

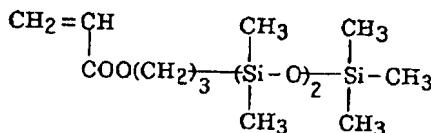
樹脂粒子の 製造例	樹脂粒子 (L)	多官能性化合物
13	(L-13)	エチレングリコールジメタクリレート
14	(L-14)	ジビニルベンゼン
15	(L-15)	ジエチレングリコールジメタクリレート
16	(L-16)	トリビニルベンゼン
17	(L-17)	エチレングリコールジアクリレート
18	(L-18)	プロピレングリコールジメタクリレート
19	(L-19)	プロピレングリコールジアクリレート
20	(L-20)	ビニルメタクリレート
21	(L-21)	アリルメタクリレート
22	(L-22)	トリメチロールプロパントリメタクリレート
23	(L-23)	イソプロペニルイタコン酸エステル

【024-2】樹脂粒子の製造例24：(L-24) *合溶液を1時間で滴下し更にA. I. V. N. O. 25分散安定用樹脂(M-19)8g及びメチルエチルケト30gを加えて2時間反応した。冷却後、200メッシュの130gの混合溶液を窒素気流下攪拌しながら60℃ナイロン布を通して得られた分散物の平均粒径は0.2に加温した。これに、下記単量体[C-13]4.5g、ジエチレングリコールジメタクリレート5g、A. I. V. N. O. 5g及びメチルエチルケトン150gの混*【024-3】
【化57】

単量体(C-13)： $\text{CH}_2=\text{CH}$



単量体(D-13)：



【024-4】樹脂粒子の製造例25：(L-25) 分散安定用樹脂(M-22)7.5g及びメチルエチルケトン230gの混合溶液を窒素気流下、攪拌しながら60℃に加温した。これに単量体[C-12]22g、

107

アクリルアミド 1.5 g, A. I. V. N. O. 5 g 及び
メチルエチルケトン 200 g の混合溶液を 2 時間で滴下
し、更にそのまま 1 時間反応した。更に、A. I. V.
N. O. 2.5 g を加え、2 時間反応した後、冷却し 200
メッシュナイロン布を通して得られた分散物の平均粒
径は 0.25 μm であった。

樹脂粒子の製造例 26 : [L-26]

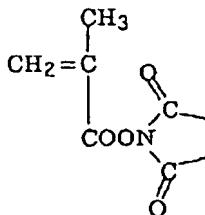
下記の単量体 [C-14] 4.2 g、単量体 [D-4] 8 g、エチレングリコールジアクリレート 8 g、分散安定*

単量体 (C-14) :

* 用樹脂 [M-20] 8 g 及びジプロピルケトン 230 g
を空素気流下温度 60°C に加温したジプロピルケトン 200 g の溶液中に搅拌しながら 2 時間で滴下した。その
まま 1 時間反応後、更に A. I. V. N. O. 3 g を加え
2 時間反応した。冷却後 200 メッシュナイロン布を通して得られた分散物の平均粒径は 0.20 μm であつた。

[0245]

[化58]



[0246] 樹脂粒子の製造例 27 ~ 36 : [L-27] ~ [L-36]

樹脂粒子の製造例 26において、分散安定用樹脂 [M-20] 8 g の代わりに下記表-7 の各分散安定用樹脂を
用いた他は製造例 12 と同様にして各粒子を製造した。※

※各粒子の平均粒径は 0.20 ~ 0.25 の範囲であつた。

20 [0247]

[表10]

※

表-7

樹脂粒子 の製造例	樹脂粒子	分散安定用 樹脂	樹脂粒子 の製造例	樹脂粒子	分散安定用 樹脂
27	L-27	M-1	32	L-32	M-16
28	L-28	M-2	33	L-33	M-17
29	L-29	M-8	34	L-34	M-18
30	L-30	M-3	35	L-35	M-21
31	L-31	M-11	36	L-36	M-22

[0248] 樹脂粒子の製造例 37 ~ 42 : [L-37] ~ [L-42]

樹脂粒子の製造例 25において、単量体 [C-12]、
アクリルアミド及び反応溶媒：メチルエチルケトンの代
わりに下記表-8 の各々の化合物を用いた他は、製造例

40 13 と同様にして各粒子を製造した。各粒子の平均粒径
は 0.15 ~ 0.30 の範囲であった。

[0249]

[表11]

表-8

樹脂粒子 の製造例	樹脂粒子	单量体 (C)	他の单量体	反応溶媒
37	L-37	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_2\text{COCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	アクリロニトリル	メチルエチルケトン
38	L-38	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O} \\ \\ \text{N} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	—	酢酸エチル /n-ヘキサン(1/7)wt比
39	L-39	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOSi}-\text{C}_4\text{H}_9(t) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	スチレン	n-オクタン

〔0250〕

【表12】

表-8 (つづき)

樹脂粒子の製造例	樹脂粒子	単量体(C)	他の单量体	反応溶媒
40	L-40	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3 \end{array}$	メチルメタクリレート	n-オクタン
41	L-41	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOSi(i-C}_3\text{H}_7)_3 \end{array}$	アクリロニトリル	"
42	L-42	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOSi-C}_4\text{H}_9(\text{t}) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	アクリルアミド	メチルイソブチルケトン

【0251】次に接着樹脂(A)の合成例を具体的に例示する。

接着樹脂(A)の合成例1: [A-1]

ベンジルメタクリレート95g、アクリル酸5g及びトルエン200gの混合溶液を窒素気流下90℃の温度に加温した後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル

(略称A. I. B. N.) 6.0gを加え4時間反応させた。更にA. I. B. N. 2gを加え2時間反応させた。得られた共重合体[A-1]の重量平均分子量は8500であった。

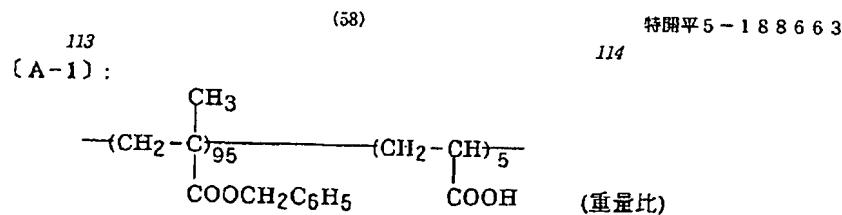
【0252】

【化59】

表-9

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{COOR}_{14} \\ | \\ \text{X} \\ | \\ -\text{Y}_1\text{Y}_2 \end{array}$

[0255]



[0253] 結着樹脂[A]の合成例2／28 : [A-2]～[A-28] *表-9の各樹脂[A-2]～[A-28]を合成した。

樹脂[A]の合成例1の重合条件と同様に操作して下記*

[0254]
[表13]

各樹脂[A]の重量平均分子量は
5.0×10³～9.0×10³であった。

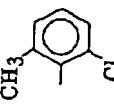
樹脂[A]の合成例	樹脂[A]	R ₁₄	-Y ₁ -		x/y(重量比)
			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	
2	[A-2]	-CH ₂ C ₆ H ₅			94/6
3	[A-3]				95/5
4	[A-4]	-C ₆ H ₅	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOH} \end{array}$		95/5

表-9 (つづき1)

樹脂[A]の 合成分例	樹脂[A]	R ₁₄	-Y ₁ -	x/y(重量比)
5	[A-5]	-CH ₂ C ₆ H ₅	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{P}}}-\text{OH} \end{array} $	97/3
6	[A-6]	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}_6\text{H}_4- \end{array} $	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	95/5
7	[A-7]	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}_6\text{H}_4- \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \end{array} $	94/6
8	[A-8]	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{C}_6\text{H}_4- \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	95/5
9	[A-9]	-CH ₂ C ₆ H ₅	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}- \end{array} $	93/7

[0256]

【表15】

表-9 (つづき2)

樹脂[A]の合成例	樹脂[A]	R ₁₄	-Y ₁ -	x/y(重量比)
10	[A-10]	CH ₃ - Cl	-CH ₂ -CH- COOH	95/5
11	[A-11]	CH ₃ - Br	-CH ₂ - CH ₃ -COO-(CH ₂) ₂ O-CO- COOH	96/4
12	[A-12]	COCH ₃	-CH ₂ - CH ₃ CONHCH ₂ CH ₂ -SO ₃ H CH ₃	97/3
13	[A-13]	COOCH ₃	CH ₃ -CH ₂ - CH ₃ COO(CH ₂) ₂ O-P-OC ₂ H ₅ OH	97/3

[0257]

[表16]

表-9 (つづき3)

樹脂[A]の 合成例	樹脂[A]	R ₁₄	-Y ₁ -	x/y(重量比)
14	[A-14]		$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	94/6
15	[A-15]		$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ COOH $\text{CONHCHCH}_2\text{COOH}$	97/3
16	[A-16]		$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\text{CONH}-$ 	95/5
17	[A-17]		CH_3 $-\text{CH}_2-\text{C}-$ $\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	93/7

〔0258〕

〔表17〕

表-9 (つづき4)

樹脂[A]の 合成例	樹脂[A] R ₁₄	-Y ₁ -	x/y(重量比)
18 [A-18]		$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$	97/3
19 [A-19]		$-\text{CH}_2-$ 	95/5
20 [A-20]		$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 	98/2
21 [A-21]		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 	96/4

[0259]

[表18]

123

124

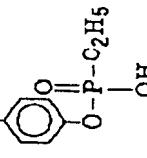
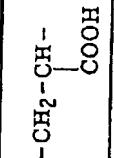
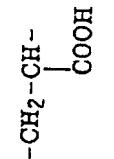
表-9 (つづき5)

樹脂[A]の 合成例	樹脂[A]	R ₁₄	-Y ₁ -	x/y(重量比)
22 [A-22]	-CH ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ -CH- CONHCH ₂ CH ₂ -C-SO ₃ H CH ₃	CH ₃	97/3
23 [A-23]		-CH ₂ -C- COO(CH ₂) ₂ S		94/4
24 [A-24]		-CH ₂ -CH- COOH	CH ₃	95/5
25 [A-25]		-CH ₂ -C- COO(CH ₂) ₂ O-P-C ₂ H ₅ OH		92/8

[0260]

[表19]

表-9 (つづき6)

樹脂[A]の合成例	樹脂[A]	R ₁₄	-Y ₁ -	x/y(重量比)
26	[A-26]			97/3
27	[A-27]			95/5
28	[A-28]			95/5

【0261】接着樹脂[A]の合成例29: [A-29]

2. 6-ジクロロフェニルメタクリレート9.5 g、アクリル酸5 g、n-ドデシルメルカプタン2 g及びトルエン200 gの混合溶液を窒素気流下80℃の温度に加温した後、A. I. B. N. 2 gを加え4時間反応し、次にA. I. B. N. 0.5 gを加え2時間、更にA. I. B. N. 0.5 gを加え3時間反応した。冷却後、メタノール/水(9/1)の混合溶液2リットル中に再沈し、沈殿物をデカンテーションで捕集し、減圧50

乾燥した。得られたワックス状の共重合体の収量は7.8 gで、重量平均分子量は6.3×10⁴であった。

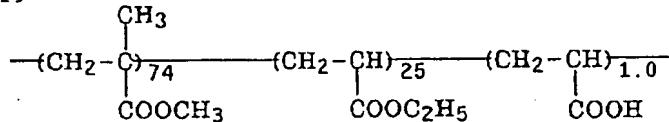
【0262】実施例1及び比較例A～B

(実施例1) 樹脂[A-3] 6 g(固体分量として)、下記構造の樹脂[B-1] 3.4 g(固体分量として)、光導電性酸化亜鉛200 g、下記構造のメチン色素(I) 0.017 g、無水フタル酸0.18 g及びトルエン300 gの混合物を、ホモジナイザー(日本精機(株)製)中で1×10⁴ r. p. m. の回転数で15分間分散した。この感光層形成用分散物を導電処理した

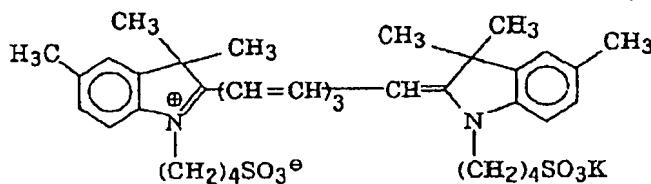
127

紙に乾燥付着量が25g/m²となるようにワイヤーパー
ーで塗布し、100°Cで30秒間乾燥した。 * [0263]
* [化60]

(B-1)

重量平均分子量 5.3×10^4 (重量比)

メチン色素(I)



【0264】この感光体表面上に、下記处方のトルエン
分散物をドクターブレードで塗布後100°Cで20秒間※

※乾燥し、更に120°Cで1時間加热して約2μmの表面
層を形成した。

表面層用トルエン分散物

下記構造の樹脂(B'-1)

5g

樹V粒子(L-1)

2.0g

(固体分量として)

無水フタル酸

0.01g

o-クロロフェノール

0.002g

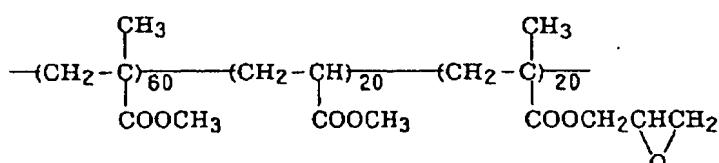
をトルエンに加え全量100gとした。

30★ [化61]

【0265】

★

(B'-1)

重量平均分子量 6×10^4

【0266】ついで暗所で20°C、65%RHの条件下
で24時間放置することにより、電子写真感光材料を作
製した。

(比較例A) 実施例1において、樹脂(A-3)6g及
び樹脂(B-1)34gの代わりに樹脂(B-1)のみ
40gを用いた他は実施例1と同様に操作して電子写真
感光材料を作製した。

(比較例B)

比較用分散樹脂粒子: L R-1

樹脂粒子の製造例1: L-1において、分散安定用樹脂
(M-32)10gの代わりに、下記構造の樹脂を用い
た他は、製造例1と同様にして合成した。得られたラテ
ックスの平均粒径は0.17μmであった。

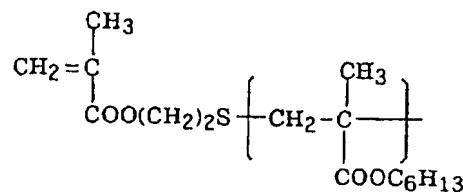
【0267】

【化62】

129

130

分散安定用樹脂:

重量平均分子量 8×10^4

〔0268〕比較用感光体

実施例1において、表面層用トルエン分散物の樹脂粒子〔L-1〕2.0gの代わりに、樹脂粒子〔L-R-1〕2.0g（固形分量として）を用いた他は、実施例1と同様にして電子写真感光材料を作製した。これらの感光材料の皮膜性（表面の平滑度）、静電特性、光導電層の不感脂化性（不感脂化処理後の光導電層の水との接触角で表わす）及び印刷性を調べた。印刷性は、全自动製版*

*機ELP404V（富士写真フィルム（株）製）に現像剤E.I.P-Tを用いて、露光・現像処理して画像を形成し、不感脂化処理をして得られた平版印刷版を用いて調べた。（なお印刷機にはハマダスター（株）製ハマダスター800SX型を用いた）

以上の結果をまとめて、表-10に示す。

〔0269〕

〔表20〕

表-10

	実施例1	比較例A	比較例B
表面電層の平滑性 (sec/cc) 注1)	1,000	970	1,050
静電特性 注2)			
V ₁₀ (-V) I (20°C, 65%RH)	830	500	800
V ₁₀ (-V) II (30°C, 80%RH)	810	405	770
D.R.R. (%) I	84	68	85
D.R.R. (%) II	80	38	78
E _{1/10} (erg/cm ²) I	35	103	38
E _{1/10} (erg/cm ²) II	44	150以上	47
撮像性 注3)			
I	○ 良 好	× 細線・文字の 欠落	○ 良 好
II	○ 良 好	×× 文字の欠落 地カブリ多い	○ 良 好
生版保水性 注4)	◎ 非常に良好	×× 地汚れ著しい	× 地汚れ著しい
印刷物の地汚れ 注5)	3千枚まで 地汚れなし	刷り出しそよ り画質不満足	刷り出しそよ り地汚れ多い

〔0270〕注1) 表面層の平滑性：各感光材料を、50 ベック平滑度試験機（熊谷理工（株）製）を用いて、空

気容量1 c.c.の条件にて、その平滑度 (sec/cc) を測定した。

注2) 静電特性：温度20℃、65%RHの暗室中で、各感光材料にペーパーナライザー(川口電機(株)製ペーパーナライザーSP-428型)を用いて-5kVで20秒間コロナ放電をさせた後、10秒間放置し、この時の表面電位V₁₀を測定した。次いでそのまま暗中で100秒間静置させた後の電位V₁₀₀を測定し、90秒間暗減衰させた後の電位の保持性、即ち、暗減衰保持率(D.R.R. (%))を、(V₁₀₀ / V₁₀) × 100 (%)で求めた。

【0271】また、コロナ放電により光導電層表面を-400Vに帯電させた後、波長780nmの単色光で照射し、表面電位V₁₀が1/10に減衰するまでの時間を求め、これから露光量E_{1/10}(erg/cm²)を算出する。温度20℃、65%RHの条件を1とし、更に温度30℃、80%RHの環境条件で同様に評価し、これ*

不感脂化処理液：E-1

モノエタノールアミン
ネオソープ(松本油脂(株)製)
ベンジルアルコール

を蒸留水で希釈し全量を1.0リットルにした後、水酸化カリウムでpH13.0に調整した。

注5) 印刷物の地汚れ：各感光材料を上記注3)と同一の操作で製版した後、注4)で用いてE-1の処理液中に温度40℃で3分間浸漬した後、湿し水としてビー1を水で3倍に希釈した溶液を又印刷用紙として中性紙を各々用いて印刷し、印刷物の地汚れが目視で判別できるまでの印刷枚数を調べた。

【0272】各感光材料とも、表面の平滑性は良好であった。静電特性は、本発明及び比較例Bは良好で実際の撮像性も複写画像はいずれも鮮明な画質であった。しかし、比較例AはD.R.R.及び光感度が著しく低下し、撮像性も細線・文字等の欠落、非画像部のカブリ等が生じ実用に供しないものとなつた。これらのこととは、光導電層の結着樹脂として本発明の樹脂[A]を用いたことにより、半導体レーザー光スキャニング露光方式でも優れた電子写真特性を得ることを示している。

【0273】これら各感光体を不感脂化処理して、非画像部の親水化の度合(生版保水性)を評価した所、比較例Bは、印刷インキ付着による地汚れが著しく、非画像部の親水化が充分に行なわれなかつた。更に実際に製版した後不感脂化処理して印刷した所、本発明の平版は印

*を11とした。

注3) 撮像性：各感光材料を以下の環境条件で1昼夜放置した。次に-5kVで帶電し、光源として2.0mW出力のガリウム-アルミニウム-ヒ素半導体レーザー(発振波長780nm)を用いて、感光材料表面上で、45erg/cm²の照射量下、ピッチ25μm及びスキャニング速度330m/secのスピード露光後、液体現像剤として、ELP-T(富士写真フィルム(株)製)を用いて現像し、定着することで得られた複写画像(カブリ、画像の画質)を目視評価した。

注4) 生版保水性：各感光材料そのものを(製版しない原版：即ち、生版と略称)下記処方の不感脂化処理液：E-1中に3分間浸漬した。これらの版をハマダスター(株)製ハマダスター8005X型で、湿し水として蒸留水を用いて印刷し、刷り出しから50枚目の印刷物の地汚れの有無を目視で評価した。

60g

8g

100g

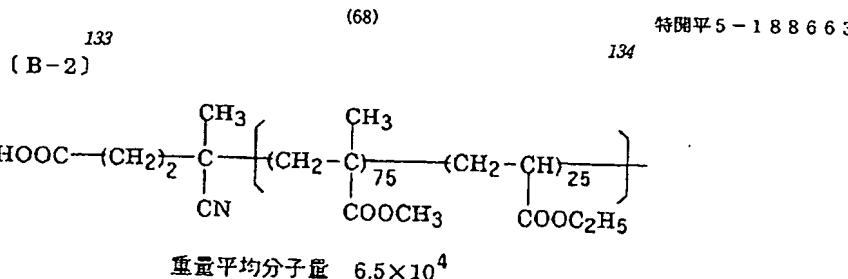
刷用紙として中性紙を用いても地汚れの発生も見られず且つ鮮明な画像の印刷画質の印刷物が5千枚得られた。他方比較例Aは、製版後の画像の再現性が不充分なことから印刷物の画像も、刷り出しから不満足なものとなつた。又比較例Bは、製版後の画像は良好であるが、非画像部の不感脂化が充分でないため印刷物は、刷り出しから、非画像部の地汚れが発生した。このことは、表面層の本発明の樹脂粒子[L]のみが充分な親水化を発現し、非画像部へのインキ付着等を生じないものである。以上の様に、非画像部の親水性が充分進行し地カブリを発生しない電子写真式平版印刷用原版は、本発明のもののみであった。

【0274】実施例2

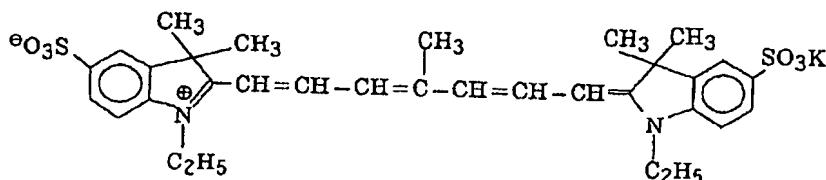
実施例1において、樹脂[A-3]6g、樹脂[B-1]34g、メチル色素[I]0.017g及び樹脂粒子[L-1]2.0gの代わりに、樹脂[A-23]4g、下記構造の樹脂[B-2]35.0g下記構造のメチル色素[I-1]0.020g及び樹脂粒子[L-2]2.0gを用いた他は、実施例1と同様に操作して電子写真感光材料を作製した。

【0275】

【化63】



メチン色素 (II)



【0276】実施例1と同様にして各特性を測定した。
以下に特に過酷な環境条件である(30°C, 80%RH)下での測定結果を示す。

静電特性 V_{10} : -700 V
D. R. R. : 78%
 $E_{1/10}$: 48 erg/cm²

*撮像性 : 良好 (O)
20 生版保水性 : (O)
印刷物の地汚れ: 3千枚まで地汚れなし
但し、不感脂化処理において、実施例1で用いたE-1の代わりに下記処方の不感脂化処理液E-2を用いた。

* 【0277】

不感脂化処理液: E-2

ジエタノールアミン	80 g
ニューコールB4SN (日本乳化剤(株)製)	8 g
メチルエチルケトン	100 g

を蒸留水に溶かし、全量1.0リットルとし水酸化カリウムでpH11.5に調整した。本発明の各感光材料は、いずれも帶電性、暗電荷保持率、光感度に優れ、実際の複写画像及び印刷物も高温高湿(30°C, 80%RH)の過酷な条件においても、地カブリの発生のない鮮明な画像を得た。

【0278】実施例3~20

実施例1において用いた、樹脂粒子〔L〕、樹脂

30 (A)、樹脂(B)の代わりに、下記表-11の本発明の樹脂粒子〔L〕1.8 g (固形分量として)及び樹脂(A)5 g又下記構造の樹脂〔B-3〕3.4 gを用いた他は、実施例1と同様にして各感光材料を作製した。静電特性及び印刷特性を実施例1と同様に操作して評価した。

【0279】

【化64】

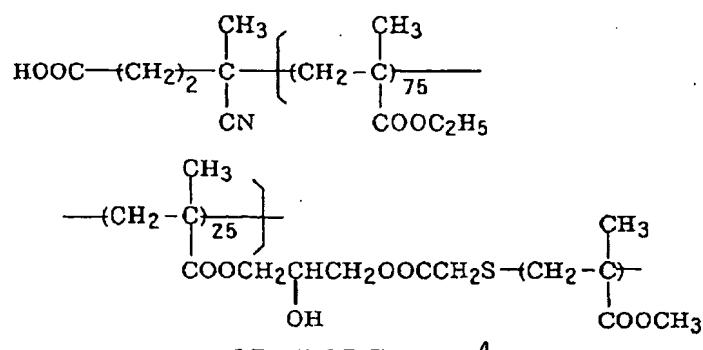
(69)

特開平5-188663

135

136

樹脂(B-3)

重量平均分子量 8×10^4

[0280]

* * [表21]

表-11

実施例	樹脂[A]	樹脂粒子[L]	実施例	樹脂[A]	樹脂粒子[L]
3	A-2	L-3	12	A-10	L-16
4	A-8	L-4	13	A-11	L-22
5	A-4	L-5	14	A-12	L-33
6	A-6	L-11	15	A-16	L-38
7	A-7	L-12	16	A-19	L-42
8	A-9	L-14	17	A-27	L-43
9	A-13	L-31	18	A-20	L-40
10	A-14	L-34	19	A-22	L-41
11	A-17	L-7	20	A-23	L-42

【0281】各感光材料について、実施例1と同様に操作して静電特性、印刷特性を測定したところ、いずれも帶電性、暗電荷保持率、光感度に優れ、実際の複写画像も高温高湿(30°C, 80%RH)の過酷な条件においても地力ブリの発生や細線飛びの発生等のない鮮明な画像を与えた。又、不感脂化処理してオフセット平版原版の性能を評価した所、いずれも生版保水性は良好で実際

の製版後の印刷結果でも5千枚印刷できた。

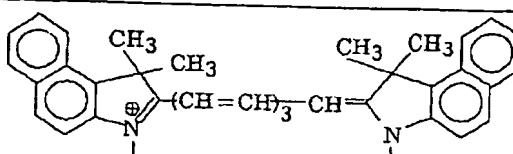
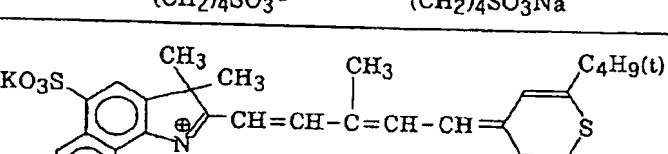
【0282】実施例21～24

実施例1において、メチル色素(1)の代わりに下記表-12の各色素を各々用いた他は、実施例1と同様にして各感光材料を作製した。

【0283】

【表22】

表-12

実施例	色 素	色素の化学構造
21	[III]	
22	[IV]	

[0284]

* * 【表23】

〔0285〕各感光材料とも、撮像性、印刷特性ともに、実施例1とほぼ同等の特性を示し、良好な結果であった。

【0286】实施例25~27

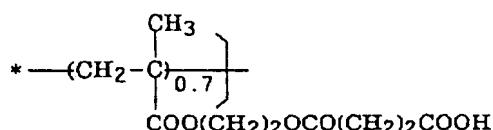
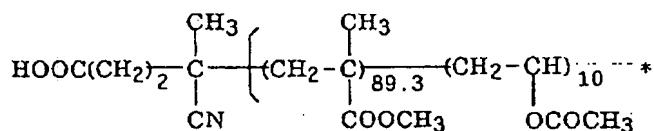
下記表-13の樹脂[A] 6.0 g、下記構造の結着樹脂[B-4] 34.0 g、光導電性酸化亜鉛 200 g、ウラニン 0.03 g、ローズベンガル 0.06 g、テトラブロムフェノールブルー 0.02 g、無水マレイン酸

0.20 g 及びトルエン 300 g の混合物を、ホモジナイザー中、回転数 1×10^4 r. p. m. で 15 分間分散した。この感光層形成用分散物を導電処理した紙に乾燥付着量が 22 g/m^2 となるようにワイヤーバーで塗布し、100°C で 3 分間乾燥して、電子写真感光材料を得た。

〔0287〕
〔化65〕

139

140



重量平均分子量 7.3×10^4

〔0288〕この感光体表面上に、下記処方のトルエン * 干燥し更に 120℃で 1 時間加熱して約 2 μm の表面層 分散物をドクターブレードで捺布後 100℃で 20 秒間 * 20 を形成した。

表面活性剤分散物

下記模造の樹脂〔B' - 3〕

5

下記構造の樹脂 (B-2)

J g

1. 3 g

1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸ジフェニル (固形分量)

1, 2, 4,

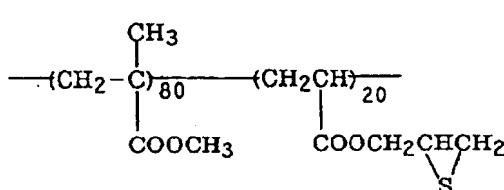
0.02 g

ショノール

M1-58-8-23

をトルエンに

THEORY 23



重量平均分子量 3.5×10^4

〔0290〕について暗所で20°C、65%RHの条件下40°の接触角で表わす)及び印刷性を調べた。以上の結果をまとめて、表-1-3に示す。

に24時間放置することにより電子写真感光材料を作製した。感光材料の皮膜性（表面の平滑度）、撮像性、光透鏡層の不感脂化性（不感脂化処理後の光透鏡層の水と

[0301]

102912

[表24]

表-13

	実施例25	実施例26	実施例27
樹脂〔A〕/樹脂粒子〔L〕	〔A-1〕/ 〔L-37〕	〔A-9〕/ 〔L-7〕	〔A-28〕/ 〔L-40〕
表面層の平滑性(sec/cc)	985	950	1,000
撮像性(注)			
I	○ 良 好	○ 良 好	○ 良 好
II	○ 良 好	○ 良 好	○ 良 好
生版保水性	○ 良 好	○ 良 好	○ 良 好
白刷物の地汚れ	3千枚	3千枚	3千枚

【0292】表-13に記した評価項目の実施の態様において、撮像性は下記の通り行ない、他は実施例1と同様に行なった。

注) 撮像性: 各感光材料及び全自动製版機ELP404V(富士写真フィルム(株)製)を1昼夜常温・常湿(20℃, 65%)に放置した後、製版して複写画像を形成し、得られた複写原版の画像(カブリ、画像の画質)を目視で観察する(これをIとする)。複写画像の画質IIは、製版を高温・高湿(30℃, 80%)で行なう他は、前記Iと同様の方法で試験する。各感光材料との表-13の様に、いずれの性能も良好で、耐刷枚数も5千枚であった。

【0293】実施例28

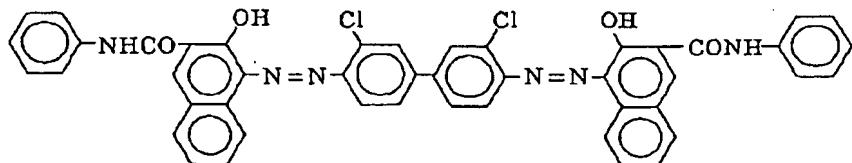
下記構造式のビスアゾ顔料5g、テトラヒドロフラン920g及び樹脂〔A-1〕0.8重量%及び樹脂〔B-4〕4.2重量%のテトラヒドロフラン溶液30gの混合物をポールミルで充分に粉碎した。次いで、この混合物を取り出し、擦拌下、テトラヒドロフラン520gを加えた。この分散物をワイヤーラウンドロッドを用いて実施例1で用いた導電性透明支持体上に塗布して約0.7μmの電荷発生層を形成した。

【0294】

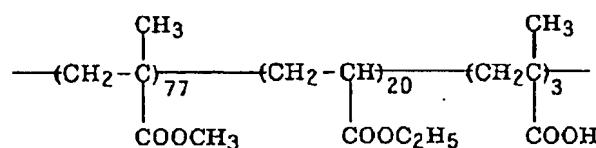
【化67】

143

144



樹脂 (B-4)



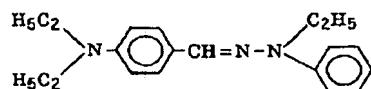
重量平均分子量 6.3×10^4

〔0295〕次に、下記構造式のヒドラゾン化合物20g、ポリカーボネート樹脂(GE社製、商品名レキサン1211)20g及びテトラヒドロフラン160gの混合溶液をワイヤーラウンドロッドを用いて上記電荷発生層の上に塗布して約18μmの電荷輸送層を形成し、2層から成る感光層を有する電子写真感光体を得た。

[0296]

[1168]

(ヒドラソン化合物)

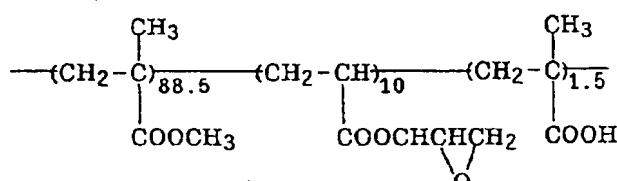


* [0297] この感光体の表面に樹脂粒子〔L-29〕の1.0重量%（固体分量として）、下記構造の樹脂〔B'-3〕4重量%、無水フタル酸0.01重量%、及び2-クロロフェノール0.005重量%を含有するトルエン溶液をドクターブレードで塗布後、100°Cで20秒間乾燥後、更に130°Cで1時間加熱して、約2μmの表面層を形成した。ついで暗所で20°C、6.5%RHの条件下で24時間放置することにより電子写真感光材料を作製した。

REVIEW

44-2-3

樹脂〔B'-3〕



重量平均分子量 4.8×10^4

〔0299〕この感光材料を下記処方で調製した不感脂化処理液(E-3)に温度40℃で3分間浸して不感脂化処理液(E-3)

化処理した。

145

モノエタノールアミン
ニューコールB4SN (日本乳化剤(株)製)
メチルエチルケトン

146

52g
10g
80g

これらを蒸留水に溶解し水酸化ナトリウムでpH12.5に調整し全量1.0リットルとした。これに蒸留水2リットルの水滴を乗せ、形成された水との接触角をゴニオメーターで測定したところ10°以下であった。尚、不感脂化処理前の接触角は95°であり、明らかに、本感光材料の表面層が非常に良好に親水化されたことを示す。これを実施例1と同様に、全自動製版機EL*10

*P404VでELP-Tトナーを用いて製版したところ、得られたオフセット印刷用のマスター用原版の濃度は1.0以上で画質は鮮明であった。

【0300】更に、下記処方で調製した不感脂化処理液(E-4)中にこの製版後のマスター用原版を30秒間浸した後水洗して、不感脂化処理をした。

不感脂化処理液(E-4)

ホウ酸
ベンジルアルコール

55g
80g

これらを蒸留水に溶解し、全量で1.0リットルとし更に水酸化ナトリウムでこの液がpH11.0となる様に調製した。非画像部の蒸留水での接触角は10°以下で充分に親水化されていた。このオフセット印刷用原版を印刷機で印刷したところ、5千枚印刷後の印刷物は、非画像部のカブリがなく、画像も鮮明であった。

【0301】実施例29~36

※20

表-14

実施例	樹脂[A]	樹脂粒子[L]	実施例	樹脂[A]	樹脂粒子[L]
29	A-2	L-11	33	A-19	L-30
30	A-4	L-12	34	A-21	L-38
31	A-5	L-19	35	A-22	L-39
32	A-9	L-29	36	A-28	L-7

【0303】各感光材料について実施例25と同様に評価した所、非画像部にカブリのない画像が鮮明な印刷物を3千枚各々得ることができた。

【0304】

【発明の効果】本発明によれば、苛酷な条件下において

も、優れた印刷画像と高耐刷性を有する平版印刷用原版を得ることができる。また、本発明の平版印刷用原版は、半導体レーザー光を用いたスキャニング露光方式に有効である。